

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-056529

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 11-234685

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1999

(72)Inventor : HIRANO SHIGEO

(54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat developable image recording material which suppresses fogging due to long-term storage before development and an image change in storage after development by using a compound which forms a covalent bond with ammonia in the image recording material to lower the basicity of the ammonia.

SOLUTION: The heat developable image recording material has a reducible silver salt, a reducing agent, a binder and at least one compound which forms a covalent bond with ammonia in the image recording material to lower the basicity of the ammonia. The compound is preferably represented by the formula R-M-L, wherein R is alkyl, aryl, a heterocyclic group, alkylamino, arylamino, heterocyclic amino, alkoxy or the like, M is CO, COCO or SO₂, L is a group which is released by substitution reaction with ammonia and is alkoxy, aryloxy, heterocyclic oxy, electron withdrawing group substituted arylamino or the like and the group R or L may be substituted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-56529
(P2001-56529A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4	G 0 3 C 1/498	5 0 4 2 H 1 2 3
	5 0 2		5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願平11-234685

(22) 出願日 平成11年8月20日 (1999.8.20)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 平野 茂夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BB00
BB11 BB31 CB00 CB03 EA07

(54) 【発明の名称】 熱現像画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 現像前の長期保存によるカブリや現像後の保存時の画像変化が極めて小さい熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方の同一面上に、
(a) 還元可能な銀塩と、(b) 還元剤と、(c) バインダーと、(d) 画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる少なくとも1種の化合物を有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の同一面上に、
 (a) 還元可能な銀塩と、(b) 還元剤と、(c) バインダーと、(d) 画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる少なくとも1種の化合物を有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項2】 (d) 画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる化合物が一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の熱現像画像記録材料。

【化1】



(式中、Rはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表し、MはCO、COCOまたはSO₂を表し、Lはアンモニアとの置換反応で脱離する基で、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、電子求引性基置換アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基または環の窒素で結合するヘテロ環基を表す。RまたはLで表される基は置換されていてもよい)

【請求項3】 前記(a)、(b)、(c)および(d)を有する面上に、さらに(e)感光性ハロゲン化銀を有することを特徴とする、請求項1または2に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項4】 前記(a)、(b)、(c)および(d)を有する面上に、さらに(f)超硬調化剤を有することを特徴とする、請求項1から3の何れか1項に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項5】 前記(f)超硬調化剤が、下記の一般式(2)、(3)または(4)：

【化2】



(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。あるいは、R¹とZ、R²とR³、R¹とR²、およびR³とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。R⁴は、置換基を表す。XおよびY

は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立にアルコシル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。あるいは、XとY、およびAとBは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の超硬調化剤であることを特徴とする、請求項4に記載の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像画像記録材料に関し、詳しくは、現像前の長期保存によるカブリや現像後の保存時の画像変化が極めて小さい熱現像画像記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境の保全や画像形成手段の簡易化が可能なシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が利用されている。近年医療分野や写真製版分野において、環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを供給することができる。

【0003】熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3152904号明細書、同3457075号明細書、およびD. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセスとマテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年)に記載されている。これらに記載されている感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えば感光性ハロゲン化銀)、および銀の還元剤を、通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば80℃以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応によって銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩が反応して生成された銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像が形成され

る。

【0004】熱現像画像記録材料においてはカブリが大きな問題である。熱写真用ハロゲン化銀感光材料のカブリ低減に向け多くの検討がなされており、カブリ防止剤として、例えば、米国特許第3589903号明細書には水銀塩が開示されている。その他に、米国特許第4152160号明細書にはベンゼン酸およびフタル酸等のカルボン酸、米国特許第4784939号明細書にはベンゾイルベンゼン酸化合物、米国特許第4569906号明細書にはインダンまたはテトラリンカルボン酸、米国特許第4820617号明細書にはジカルボン酸、米国特許第4626500号明細書にはヘテロ芳香族カルボン酸が開示されている。米国特許第4546075号明細書、同4756999号明細書、同4452885号明細書、同3874946号明細書および同3955982号明細書にはハロゲン化合物が開示されている。米国特許第5028523号明細書にはハロゲン分子またはヘテロ原子環と化合したハロゲン原子が開示されている。米国特許第4103312号明細書および独特許第1502670号明細書にはパラジウム化合物、米国特許第4128428号明細書には鉄類の金属、米国特許第4123374号明細書、同4129557号明細書および同4125430号明細書には置換トリアゾール類、米国特許第4213784号明細書、同4245033号明細書および特開昭51-26019号公報には硫黄化合物、米国特許第4002479号明細書にはチオウラシル類、特開昭50-123331号公報にはスルフィン酸、米国特許第4125403号明細書、同4152160号明細書および同4307187号明細書にはチオスルホン酸の金属塩、特開昭53-20923号公報および同53-19825号公報にはチオスルホン酸の金属塩とスルフィン酸の併用、特公昭62-50810号公報、特開平7-209797号公報および同9-43760号公報にはチオスルホン酸エステル類、特開昭51-42529号公報および特公昭63-37368号公報にはジスルフィド化合物が開示されている。特公昭54-165号公報、欧州特許公開EP605981A1号公報、同EP631176A1号公報、米国特許第4,546,075号明細書、同4,756,999号明細書、同4,452,885号明細書、同3,874,946号明細書および同3,955,982号明細書にはポリハロゲン化合物が開示されている。しかし、これらの化合物は、カブリ防止の効果が低かったり、あるいは添加量が多くなるとD_{max}（最高濃度）が低下したり、処理後の画像保存安定性が悪化するという欠点があり、これらの問題のないカブリ防止剤の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。すなわち本発明は、現像前の長期保存によるカブリや現像後の保存時の画像変化が極めて小さい熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、特定の化

合物を用いることによって、所期の効果を奏する優れた熱現像画像記録材料を提供することができるを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、支持体の少なくとも一方の同一面上に、(a)還元可能な銀塩と、(b)還元剤と、(c)バインダーと、(d)画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる少なくとも1種の化合物を有することを特徴とする熱現像画像記録材料が提供される。好ましくは、(d)画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる化合物は一般式(1)で表される化合物である。

【化3】

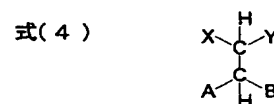


(式中、Rはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表し、MはCO、COCOまたはSO₂を表し、Lはアンモニアとの置換反応で脱離する基で、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、電子求引性基置換アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基または環の窒素で結合するヘテロ環基を表す。RまたはLで表される基は置換されていてもよい)

【0007】好ましくは、本発明の熱現像画像記録材料は、前記(a)、(b)、(c)および(d)を有する面上に、さらに(e)感光性ハロゲン化銀を有する。好ましくは、本発明の熱現像画像記録材料は、前記

(a)、(b)、(c)および(d)を有する面上に、さらに(f)超硬調化剤を有する。好ましくは、(f)超硬調化剤は、下記の一般式(2)、(3)または(4)：

【化4】



(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。あるいは、R¹とZ、R²とR³、R¹とR²、およびR³とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。R⁴は、置換基を表す。XおよびYは、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立にアルコキシ基、アルキルチオ

基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。あるいは、XとY、およびAとBは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよいで表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の超硬調化剤である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像画像記録材料の実施態様および実施方法について詳細に説明する。本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の少なくとも片面上に、(a)還元可能な銀塩、(b)還元剤、(c)バインダー、および(d)画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる化合物を有する。本発明の熱現像画像記録材料としては、支持体の片面上にのみ上記素材(a)～

(d)を有している熱現像画像記録材料でもよいし、支持体の片面上に上記素材(a)～(d)を有し、かつその反対面上にも上記素材(a)～(d)を有している熱現像画像記録材料でもよい。

【0009】本発明の熱現像画像記録材料は、シート状、ロール状等の形状であり、支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。支持体の具体例としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルム等の樹脂材料、およびガラス、紙、金属などが挙げられる。典型的な支持体としては、ポリマーでコートした紙支持体が挙げられ、このポリマーとしては、可撓性基材、特に、部分的アセチル化および/またはバライタ加工した α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の α -オレフィンのポリマーが用いられる。これらのうち、厚さ75～200 μ m程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート(PET)が特に好ましい。プラスチックフィルムを80℃以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって本発明では、二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用画像形成層塗布液を塗布する前に100℃～210℃の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移点の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0010】本発明の熱現像画像記録材料は、上記支持体の少なくとも片面上に、(a)還元可能な銀塩を有する。還元可能な銀塩としては、有機銀塩が用いられる。本発明に用いられる有機銀塩は、銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であって、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃以上に加熱された場合に銀画像を形成する。具体的には、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩、即ち有機酸の銀塩が挙げられ、中でも、脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましく、炭素数が10～30、さらには15～28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩がより好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機銀塩(無機銀塩を含んでもよい)の錯体も好ましい。具体例としては、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩が挙げられるがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀、樟脳酸銀、およびこれらの混合物等が挙げられる。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。

【0011】有機銀塩として、メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12～22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号明細書に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号明細書に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩が挙げられる。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号明細書等に記載の1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩等が挙げられる。また、米国特許第4,761,361号

明細書および同第4,775,613号明細書等に記載の種々の銀アセチリド化合物を使用することもできる。

【0012】有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0013】有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像画像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像記録材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下しやすくなる。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下しやすくなる。

【0014】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないのであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』

（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～p403）、『化学工学の進歩第24集』（社団法人化学工学会東海支部 編、1990、楨書店、p184～p185）、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0015】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には $100\sim600\text{kg/cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim30\text{m/秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にし衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社）、ナノマイザー（特殊機化工業（株））などが挙げられる。

【0016】本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH（G10Zインターラクシオンチャンバー付き）、M-110Y（H10Zインターラクシオンチャンバー付き）、M-140K（G10Zインターラクシオンチャンバー付き）、HC-5000（L30ZまたはH230Zインターラクシオンチャンバー付き）、HC-8000（E230ZまたはL30Zインターラクシオンチャンバー付き）等が挙げられる。これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

【0017】本発明における有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200\text{m/秒}\sim600\text{m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900\sim3000\text{kg/cm}^2$ の範囲が好ましく、流速が $300\text{m/秒}\sim600\text{m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $1500\sim3000\text{kg/cm}^2$ の範囲であることが更に好ましい。分散処理回数

が選ばれるが、生産性の点からは1回～3回程度の処理回数
が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にす
ることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90
℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやす
くなると共に、カブリが高くなる傾向がある。従って、
本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もし
しくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工
程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工
程により5～90℃の範囲に保たれていることが好まし
く、更に好ましくは5～80℃の範囲、特に5～65℃の範囲
に保たれていることが好ましい。特に、1500～3000kg/c
m² 範囲の高圧の分散時には前記の冷却工程を設置するこ
とが有効である。冷却器は、その所要熱交換量に応じ
て、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したも
の、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択する
ことができる。また、熱交換の効率を上げるために、使
用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なも
のを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量か
ら、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、ま
た必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒
を使用することもできる。

【0018】本発明における分散操作では、水性溶媒可
溶な分散剤（分散助剤）の存在下で有機銀塩を分散する
ことが好ましい。分散助剤としては、例えば、ポリアク
リル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、
マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロ
パンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、
カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロ
ースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペク
チン酸などのアニオン性ポリマー、特開平7-350753号公報
に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン
性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコ
ール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロ
ース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロ
ピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼ
ラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択し
て用いることができるが、ポリビニルアルコール類、水
溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

【0019】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末また
はウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーと
して分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め
有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理
を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしてもよ
い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコ
ントロールしてもよい。機械的に分散する以外にも、pH
コントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分
散助剤の存在下でpHを変化させて微粒化させてもよ
い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使
用してもよく、通常有機溶媒は微粒化終了後除去され
る。調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑え

る目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドによ
り粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状
にした状態）で保存したりすることもできる。また、保
存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加す
ることもできる。有機銀塩は所望の量で使用できるが、
熱現像画像記録材料1m²当たりの塗布量で示して、銀量
として0.1～5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3g/
m²である。

【0020】本発明の熱現像画像記録材料は、(b) 還
元可能な銀塩（有機銀塩）のための還元剤を有する。こ
の還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質で
あり、好ましくは有機物質である。フェニドン、ハイド
ロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有
用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。
還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～
50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%で含ま
れることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層
を有する面のいかなる層でもよい。画像形成層以外の層
に添加する場合は銀1モルに対して10～50モル%と多めに
使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効
に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサー
であってもよい。

【0021】有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料に
おいては広範囲の還元剤が、特開昭46-6074号公報、同4
7-1238号公報、同47-33621号公報、同49-46427号公報、
同49-115540号公報、同50-14334号公報、同50-36110号
公報、同50-147711号公報、同51-32632号公報、同51-10
23721号公報、同51-32324号公報、同51-51933号公報、
同52-84727号公報、同55-108654号公報、同56-146133号
公報、同57-82828号公報、同57-82829号公報、特開平6-
3793号公報、米国特許3,667,958号明細書、同3,679,42
6号明細書、同3,751,252号明細書、同3,751,255号明細
書、同3,761,270号明細書、同3,782,949号明細書、同3,
839,048号明細書、同3,928,686号明細書、同5,464,738
号明細書、独国特許2321328号明細書、欧州特許692732
号明細書などに開示されている。例えば、フェニルアミ
ドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノ
キシフェニルアミドオキシム等のアミドオキシム；4-ヒ
ドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジン等の
アジン；2,2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル-
β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せ等
の、脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビ
ン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキ
シルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組
合せ（例えばヒドロキノンと、ビス（エトキシエチ
ル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダク
トンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組
合せ等）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェ
ニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸
等のヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノー

ルとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール等）；エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテート等の α -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタン等のビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2',4'-ジヒドロキシアセトフェノン等）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロペリドンヘキソースレダクトン等のレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、p-ベンゼンスルホンアミドフェノール等のスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；2,2'-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマン等のクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン等の1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2,2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,4'-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチルフェノール）、1,1'-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5'-トリメチルヘキサノールおよび2,2'-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン等）；アスコルビン酸誘導体（例えば、バルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビル等）；ベンジルおよびピアセチル等のアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール（トコフェロールなど）などが挙げられる。本発明の熱現像画像記録材料に用いられる還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル等）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0022】本発明の熱現像画像記録材料は（c）バインダーを有する。本発明で用いるバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必

要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15：1～1：2、特に8：1～1：1の範囲が好ましい。

【0023】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層（多層である場合は、少なくともその1層）は、以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上含有することが好ましく、70重量%以上含有することがより好ましい。（以降この画像形成層を「本発明における画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明で用いるポリマーラテックス」と表す。）ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよい。特に、寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0024】本発明で用いるポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックスの他、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明で用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度（T_g）は、保護層用、バック層用と画像形成層用とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層用のポリマーラテックスは、熱現像時に写真用素材の拡散を促すため、ポリマーのガラス転移温度が40℃以下のものが好ましく、-30～40℃のものがより好ましい。保護層やバック層用のポリマーラテックスは、これらの層が種々の機器と接触するため、ポリマーのガラス転移温度が25～70℃のものが好ましい。本発明で用いるポリマーラテックスは、最低造膜温度（MFT）が-30℃～90℃のも

のが好ましく、0℃～70℃程度のものがより好ましい。
最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0025】本発明で用いるポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は、数平均分子量で5000～1000000程度が好ましく、より好ましくは10000～100000程度である。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0026】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン

樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。本発明における画像形成層の全バインダー量は0.2～30g/m²、より好ましくは1～15g/m²の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0027】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の少なくとも片面上に、上記の（a）～（c）とともに、（d）画像記録材料中でアンモニアと共有結合を形成しアンモニアの塩基性を低下させる少なくとも1種の化合物を有することを特徴とする。このような化合物の化学構造は特に限定されるものではないが、一般式（1）で表される化合物が好ましい。

【化5】

式（1）

R—M—L

（式中、Rはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表し、MはCO、COCOまたはSO₂を表し、Lはアンモニアとの置換反応で脱離する基で、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、電子求引性基置換アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基または環の窒素で結合するヘテロ環基を表す。RまたはLで表される基は置換されていてもよい）

【0028】Rで表されるアルキル基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～12の直鎖、分岐鎖、環状またはこれらの組合せの、置換基を有していてもよいアルキル基であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロキシエチル、ベンジル、2-メタンスルホンアミドエチル、2-メトキシエチル、シクロペンチル、2-カルボキシエチルである。Rで表されるアリール基としては炭素数6～24、好ましくは6～12の置換基を有していてもよいアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニルである。Rで表されるヘテロ環基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和の単環または縮合環であり、例えば、2-ピリジル、2-キノリル、1-イソキノリル、2-ピリミジニル、2-ピラジニル、3-ピリダジニル、1-フタラジニル、2-トリアジニル、2-フリル、2-チエニル、2-ピロリル、2-オキサゾリル、4-チアゾリル、4-イミダゾリル、2-チアジアゾリル、2-トリアゾリル、5-ベンズイミダゾリルで、ピロリジノ、モルホリノである。Rで表されるヘテロ環基としては、本明細書中以下においてLの定義として記載される環の窒素原子で結合するヘテロ環基も含まれる。

【0029】Rで表されるアルキルアミノ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のアルキルア

ミノ基で例えば、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-(2-フェノキシエチル)アミノである。Rで表されるアリールアミノ基としては炭素数6～24、好ましくは6～12のアリールアミノ基で例えばアニリノ、m-メトキシアニリノ、N-メチルアニリノ、ナフチルアミノである。Rで表されるアリールアミノ基の中には、本明細書中以下においてLの定義として記載される電子吸引性基置換アリールアミノ基が含まれる。Rで表されるヘテロ環アミノ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環アミノ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であってもよく例えば、2-オキサゾリルアミノ、2-テトラヒドロピラニルアミノ、4-ピリジルアミノである。

【0030】RはLと同一の基でも異なる基でもよい。MがCOまたはCOCOの時、Rとしてはヘテロ環基(特に、環の窒素で結合するヘテロ環基が含まれる)、アルキルアミノ基、電子吸引性基で置換されていてもよいアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基およびヘテロ環オキシ基である場合が好ましく、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基がより好ましく、アルコキシ基が最も好ましい。MがSO₂の時、Rとしてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基および環の窒素で結合するヘテロ環基が好ましく、アリール基、ヘテロ環基および環の窒素で結合するヘテロ環基がより好ましい。MとしてはCOが好ましい。

【0031】RまたはLで表されるアルコキシ基としては炭素数1～24、好ましくは炭素数1～16の置換基を有していてもよいアルコキシ基で例えば、メトキシ、エトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ヘキサデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、2-メトキシエトキシ、2, 2, 2-トリクロロエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシである。RまたはLで表されるアリールオキシ基としては炭素数6～24、好ましくは2～12の置換基を有していてもよいアリールオキシ基で例えば、フェノキシ、3-メトキシフェノキシ、3-クロロフェノキシ、2, 4-ジクロロフェノキシ、3, 5-ジクロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ、4-ニトロフェノキシ、4-エトキシカルボニルフェノキシである。RまたはLで表されるヘテロ環オキシ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環オキシ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であってもよく例えば、1-フェニルテトラゾリル-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-ピリジルオキシ、2-チアゾリルオキシ、3-ピラゾリルオキシである。

【0032】RまたはLで表される電子求引性基置換ア

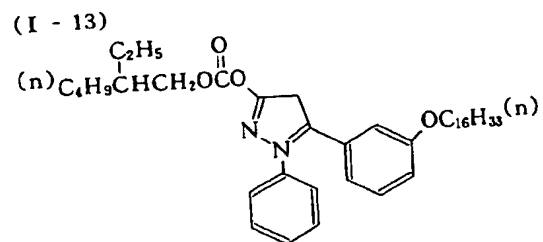
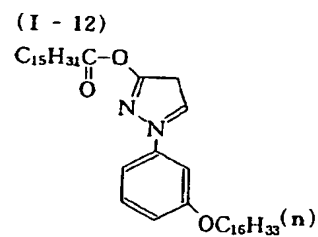
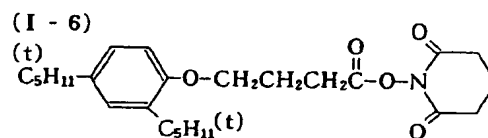
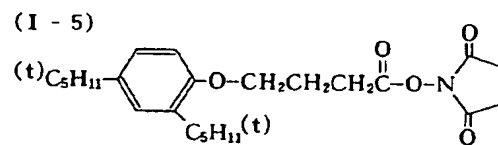
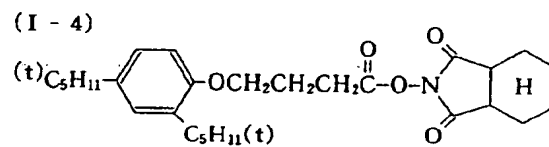
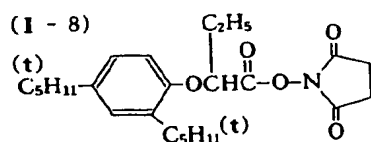
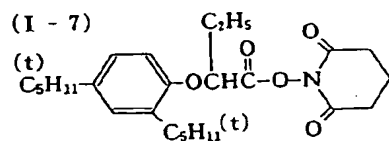
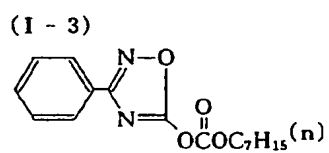
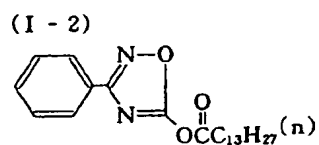
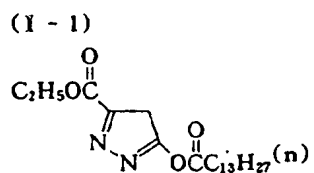
リールアミノ基としては、上記のアリールアミノ基のアリール基がハメットの σ_p 値が0.25以上の電子求引性基(例えばCl、Br、CF₃、CN、アセチル、カルバモイル、ニトロ、メタンスルホニル)で置換されたものが挙げられる。例えば2, 4-ジクロロアニリノ、3, 5-ジクロロアニリノ、4-ニトロアニリノ、4-シアノアニリノである。RまたはLで表されるヘテロ環アミノ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の含窒素ヘテロ環アミノ基であって、ヘテロ環が2個のヘテロ原子ではさまれた炭素の位置でアミノ基に連結するものが好ましく、例えば、2-オキサゾリルアミノ、3-トリアゾリルアミノ、2-チアジアゾリルアミノ、4-ピリジルアミノ、2-トリアジニルアミノである。RまたはLで表される環の窒素原子で連結するヘテロ環基としては、5員の含窒素ヘテロ環であり、例えばピロロ、イミダゾリノ、ベンズイミダゾリノ、トリアジノ、ベンゾトリアジノである。Lとしてはアリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環アミノ基および環の窒素で結合するヘテロ環基が好ましく、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基および環の窒素で結合するヘテロ環基がより好ましい。

【0033】RおよびLは置換基を有していてもよく、置換基としては一般に知られているどのような置換基でもよいが、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、燐酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基である。なお、塩形成が可能な基は塩を形成してもよい。また、これら置換基はさらに置換基を有してもよい。RおよびLの置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基を有してもよいし、置換基どうしが結合してビス型やトリス型を形成してもよい。

【0034】本発明の熱現像画像記録材料に用いられる一般式(1)の化合物の具体例としては、特公平3-32058号公報の一般式(1)の具体例として記載されているもの(具体的には、同公報中の(I-1)～(I-8)、(I-12)～(I-17)および(I-22)～(I-126)で表される化合物；以下にそれらの化学構造を具体的に示す)に加え、以下に示すもの(化合物1-201～化合物1-263)が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】

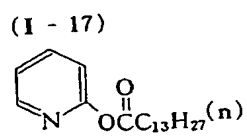
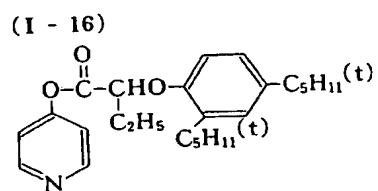
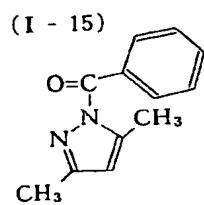
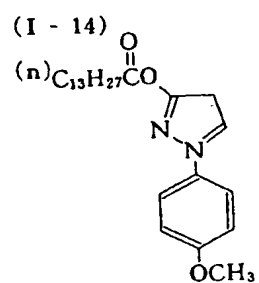
【化6】



【0036】

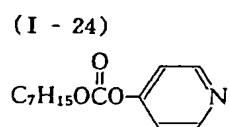
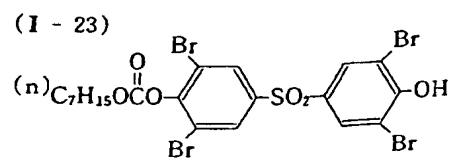
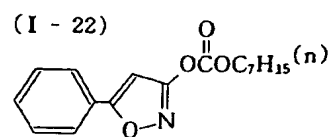
【化7】

19



【0037】

20



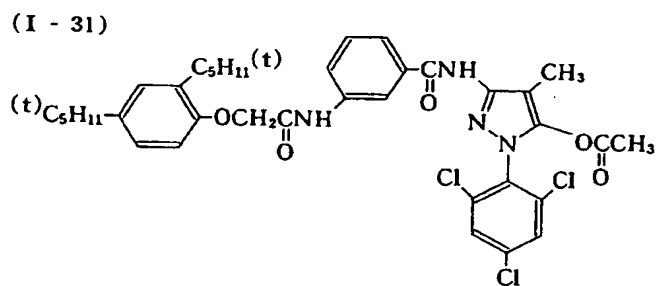
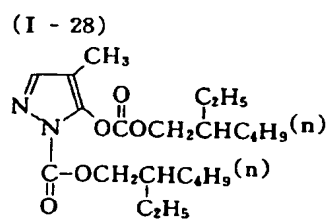
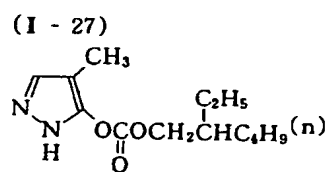
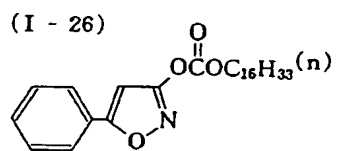
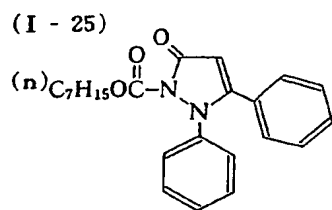
【化8】

30

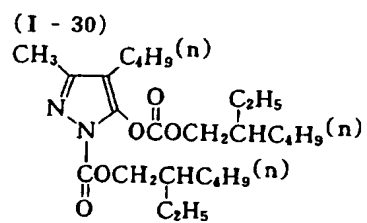
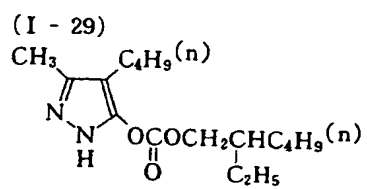
40

50

21



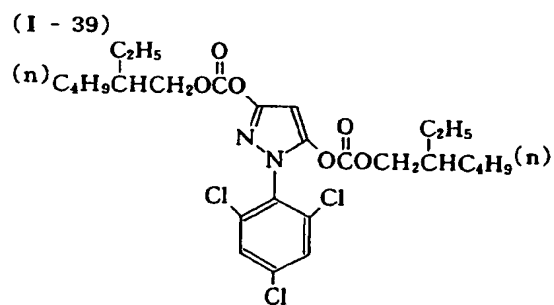
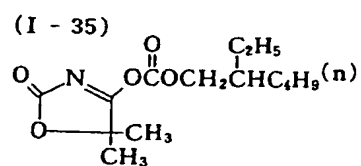
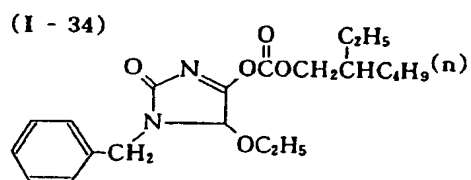
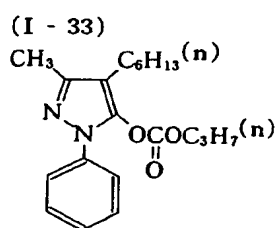
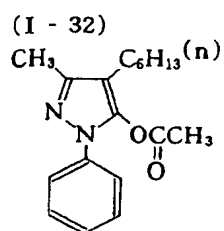
22



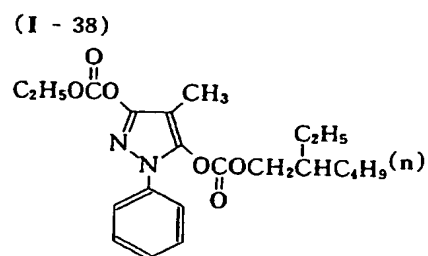
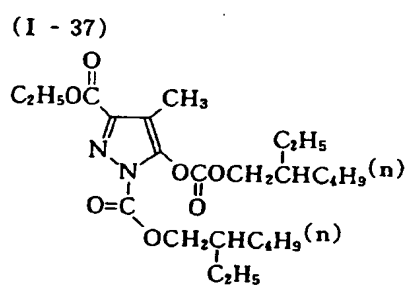
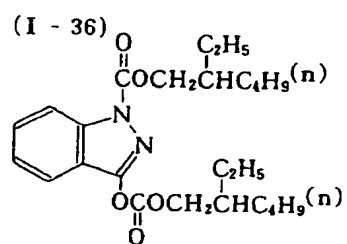
【0038】

【化9】

23



24

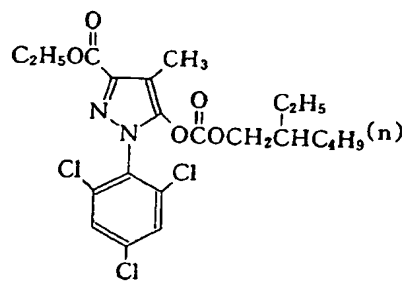


【0039】

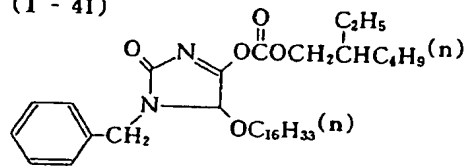
【化10】

25

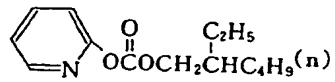
(I - 40)



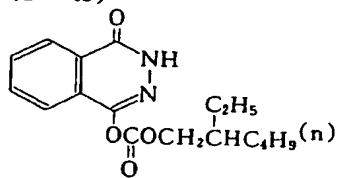
(I - 41)



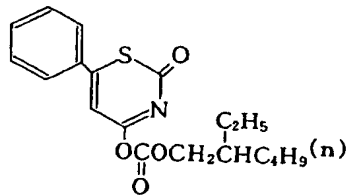
(I - 42)



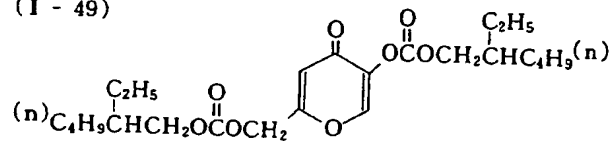
(I - 43)



(I - 44)

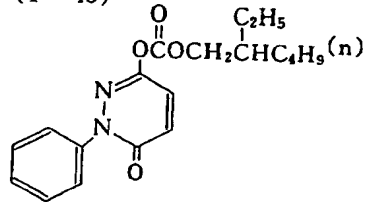


(I - 49)

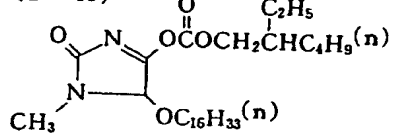


26

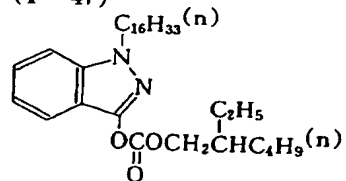
(I - 45)



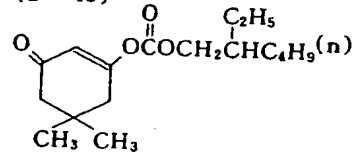
(I - 46)



(I - 47)



(I - 48)



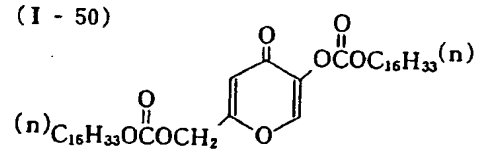
【0040】

40 【化11】

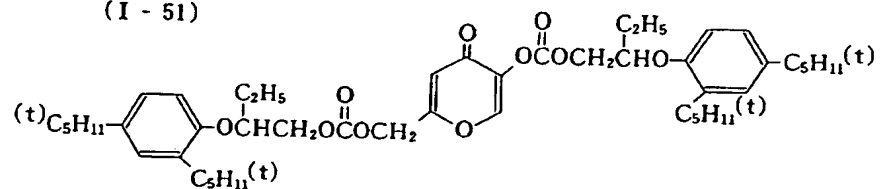
27

28

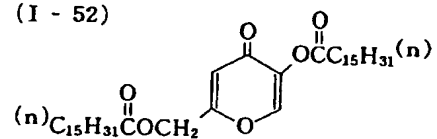
(I - 50)



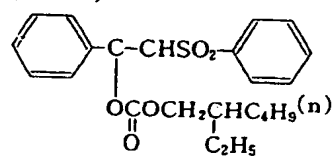
(I - 51)



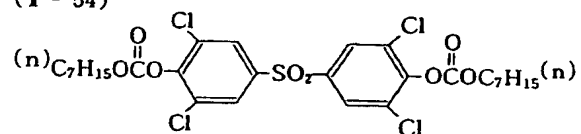
(I - 52)



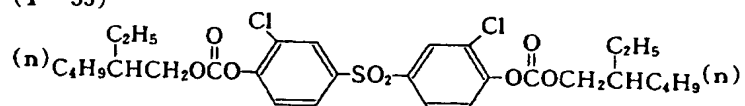
(I - 53)



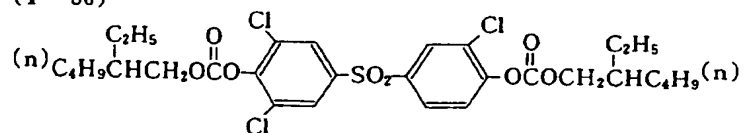
(I - 54)



(I - 55)



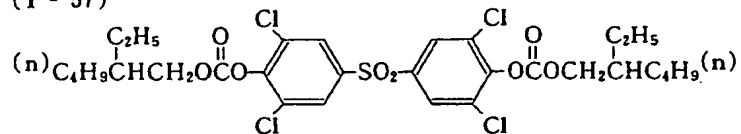
(I - 56)



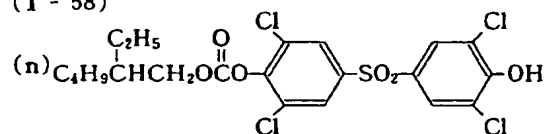
【0041】

【化12】

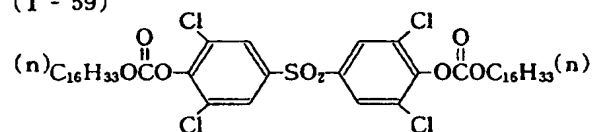
(I - 57)



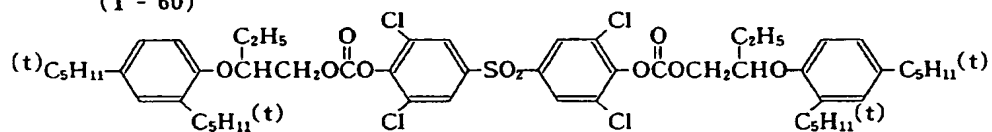
(I - 58)



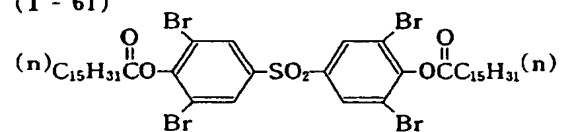
(I - 59)



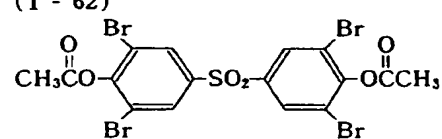
(I - 60)



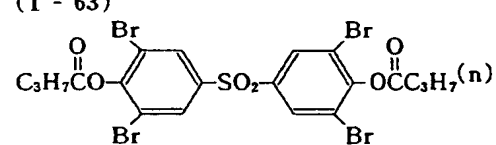
(I - 61)



(I - 62)



(I - 63)



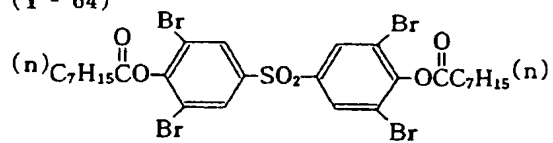
【0042】

【化13】

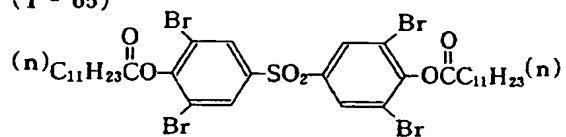
31

32

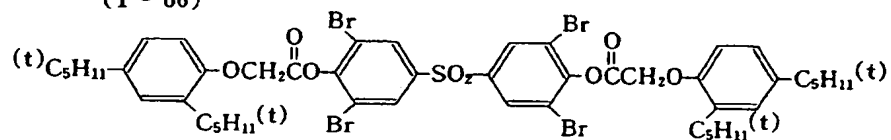
(I - 64)



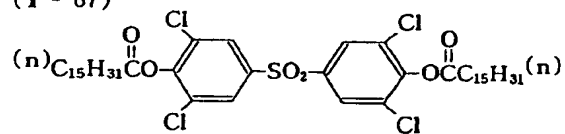
(I - 65)



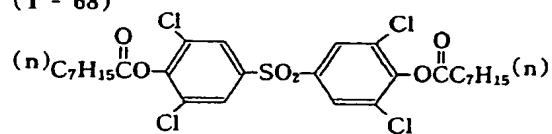
(I - 66)



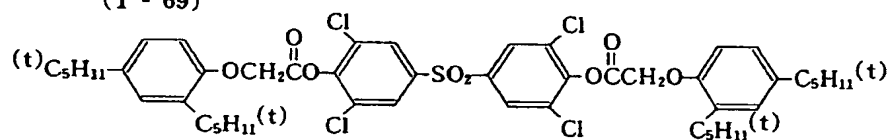
(I - 67)



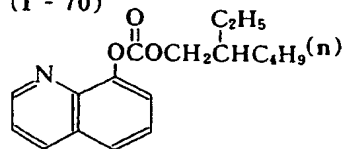
(I - 68)



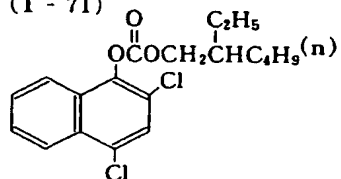
(I - 69)



(I - 70)



(I - 71)

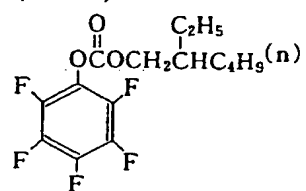


【0043】

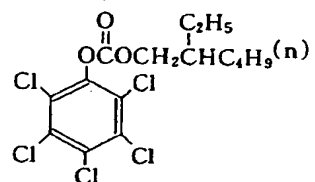
40 【化14】

33

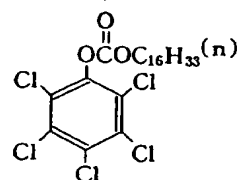
(I - 72)



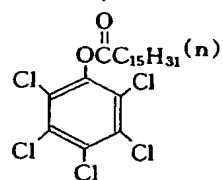
(I - 73)



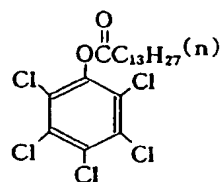
(I - 74)



(I - 75)



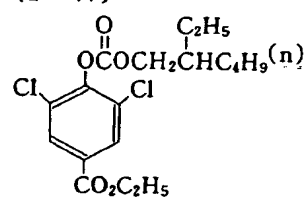
(I - 76)



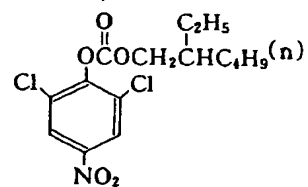
【0044】

34

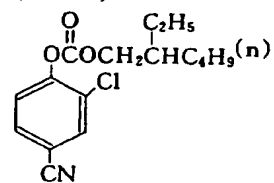
(I - 77)



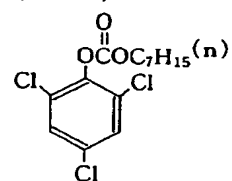
(I - 78)



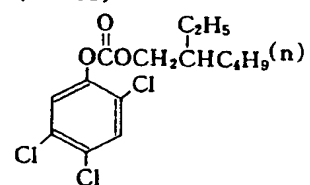
(I - 79)



(I - 80)



(I - 81)



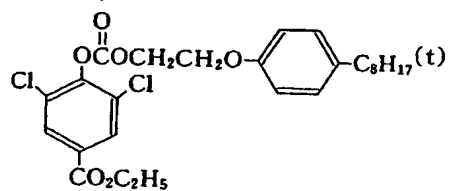
【化15】

35

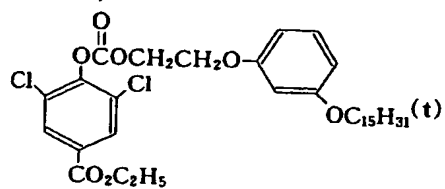
(I - 82)



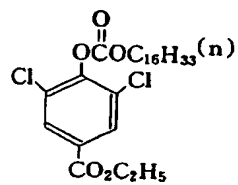
(I - 83)



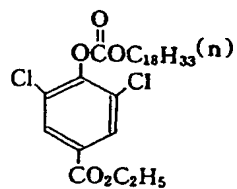
(I - 84)



(I - 85)

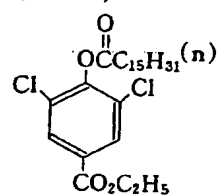


(I - 86)

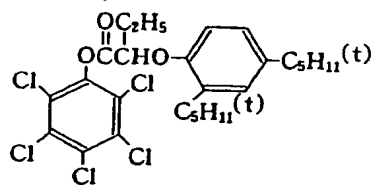


36

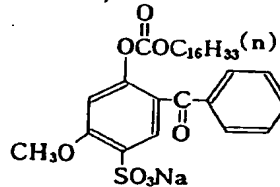
(I - 87)



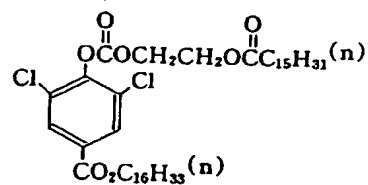
(I - 88)



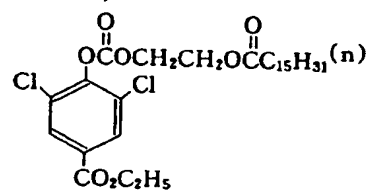
(I - 89)



(I - 90)



(I - 91)

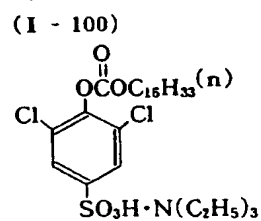
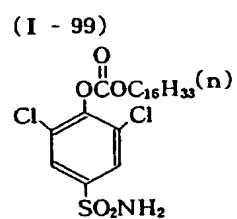
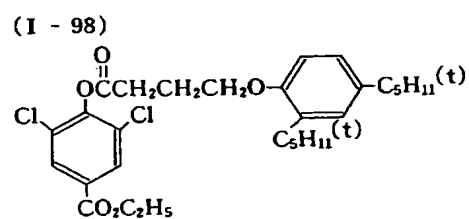
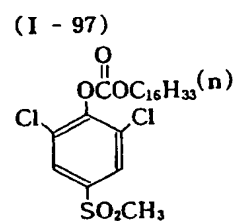
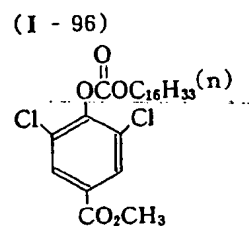
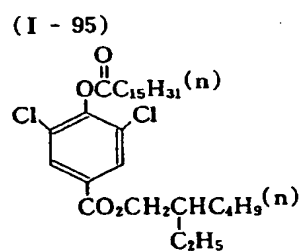
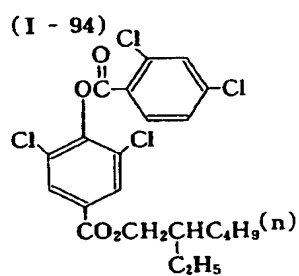
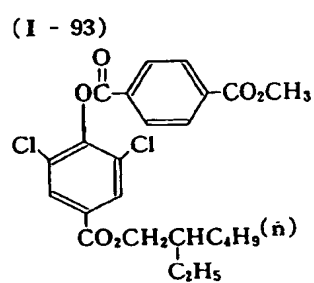
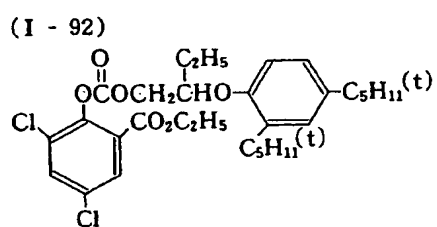


【0045】

【化16】

37

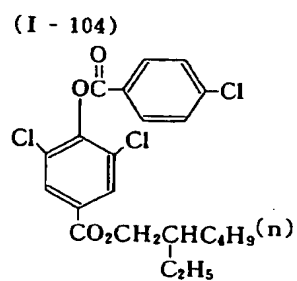
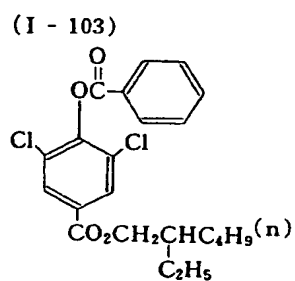
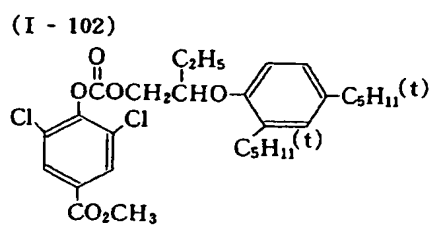
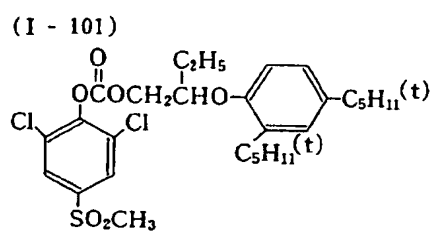
38



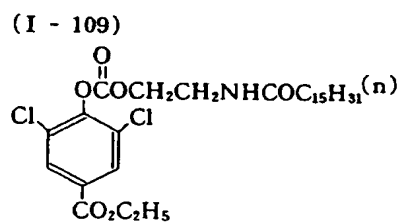
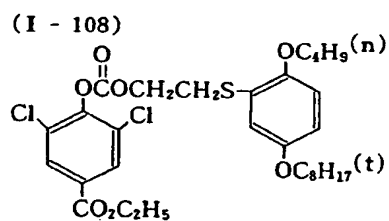
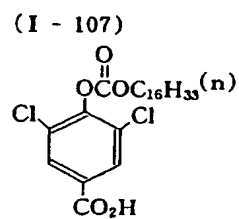
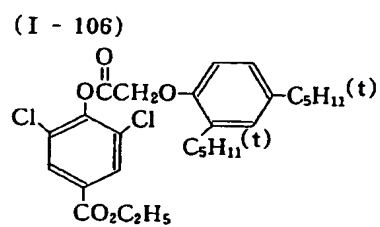
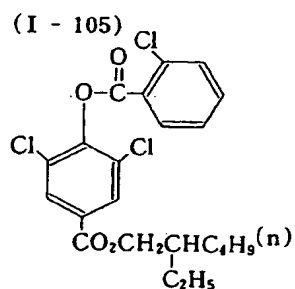
【0046】

【化17】

39



40

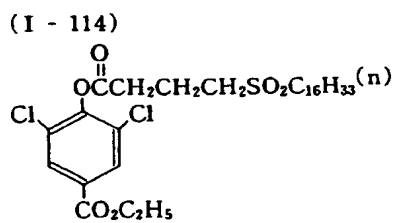
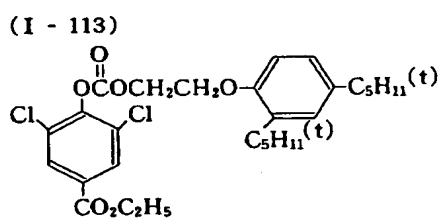
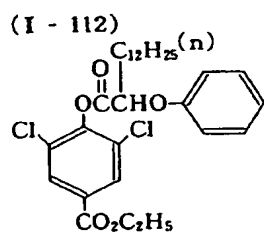
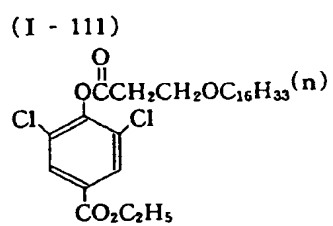
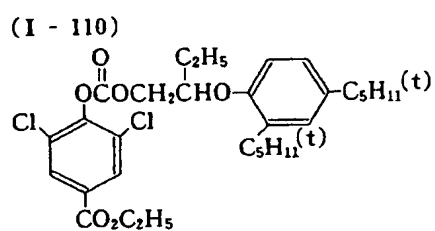


【0047】

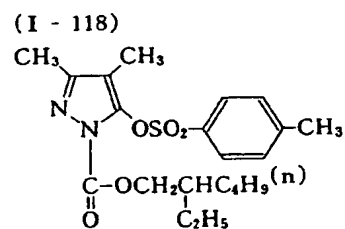
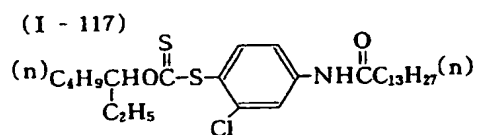
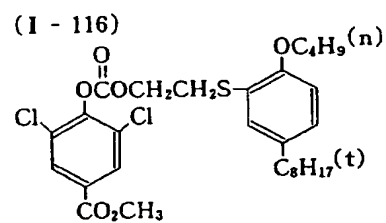
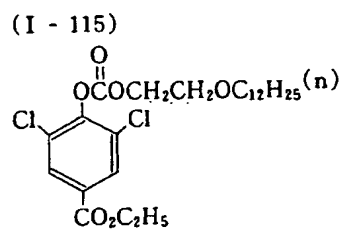
【化18】

40

41



42



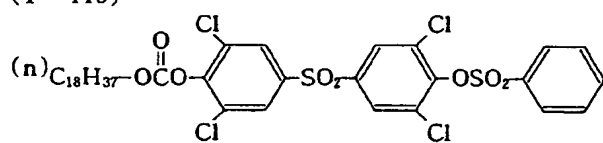
【0048】

【化19】

43

44

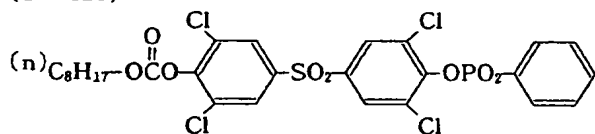
(I - 119)



【0049】

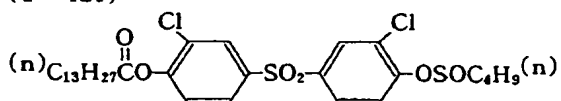
【化20】

(I - 120)

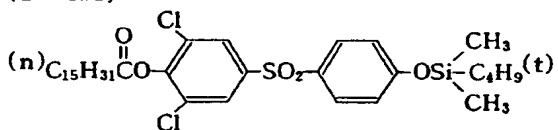


10

(I - 121)

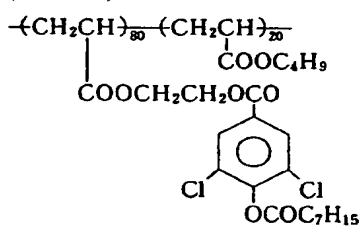


(I - 122)

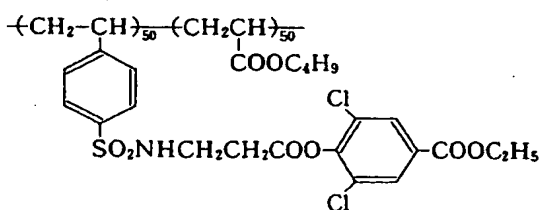


20

(I - 122)



(I - 123)



30

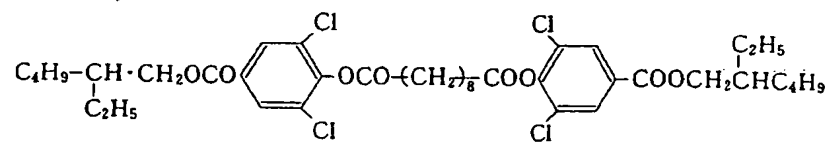
40

50

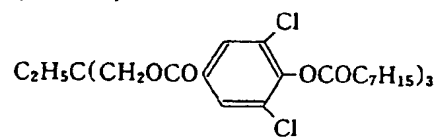
45

46

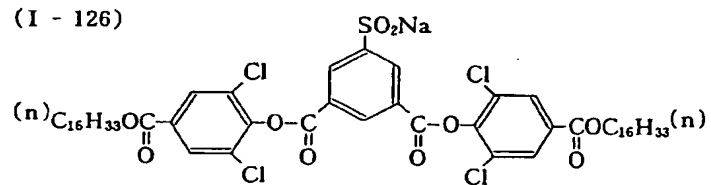
(I - 124)



(I - 125)



(I - 126)



【 0 0 5 0 】

【 化 2 1 】

20

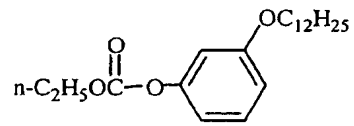
30

40

50

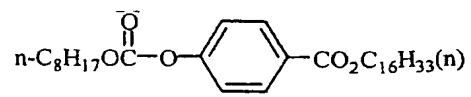
47

1 - 201

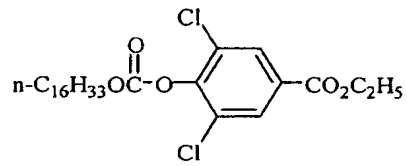


48

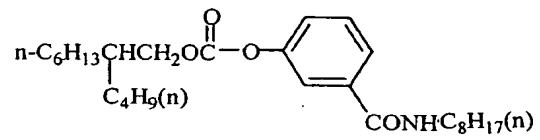
1 - 202



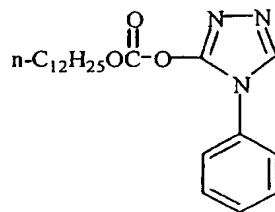
1 - 203



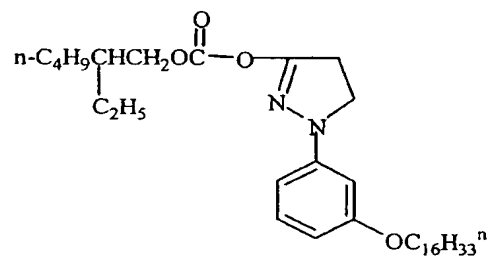
1 - 204



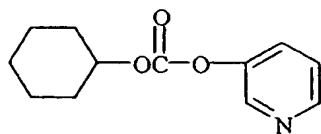
1 - 205



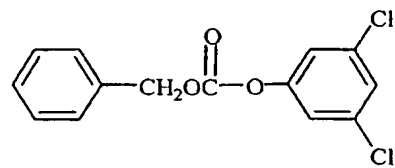
1 - 206



1 - 207



1 - 208



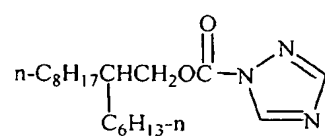
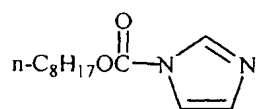
【 0 0 5 1 】

【 化 2 2 】

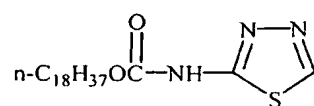
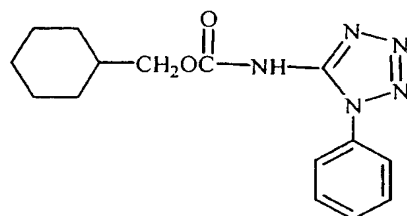
50

CC(C)(C)c1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)C(=O)Oc3ccc(cc3)S(=O)(=O)N(C)C

1 — 211

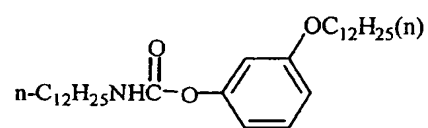


1-213

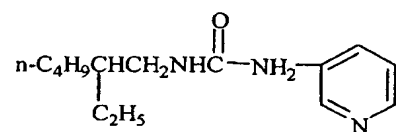
CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Nc1ncnc1CClc1cc(C(=O)OCCS(=O)(=O)c2ccccc2)c(Cl)cc1OC(=O)NCCCN
$$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$$

51

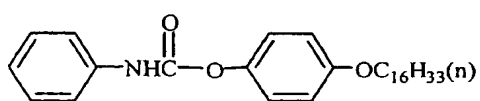
1-217



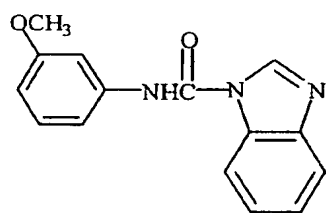
1-219



1-221



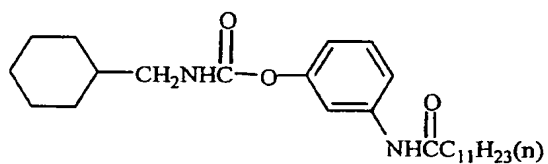
1-223



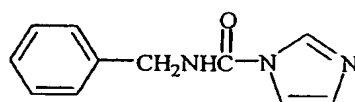
【0053】

52

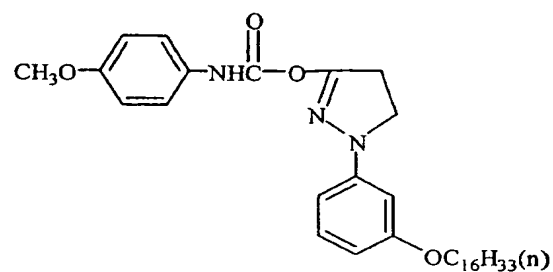
1-218



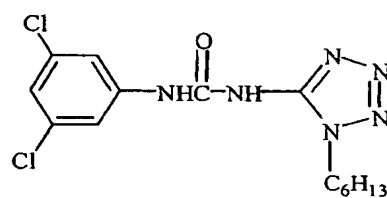
1-220



1-222



1-224

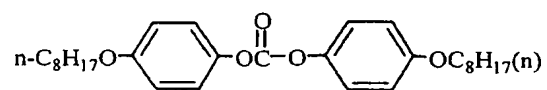


【化24】

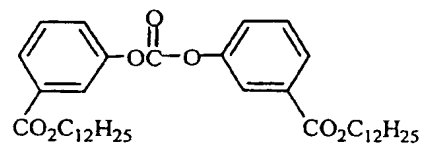
53

54

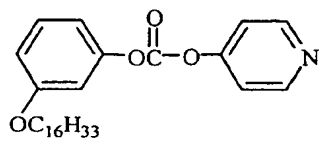
1-225



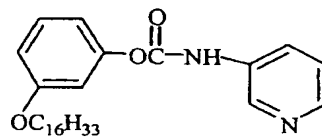
1-226



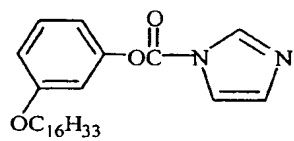
1-227



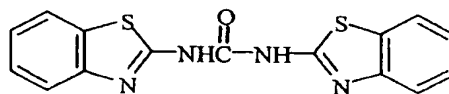
1-228



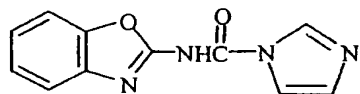
1-229



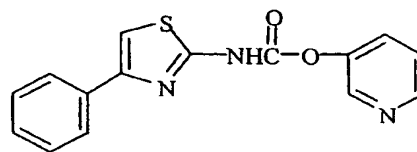
1-230



1-231



1-232



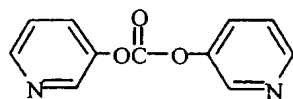
30

【0054】

【化25】

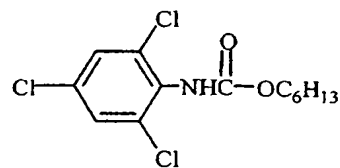
55

1-233

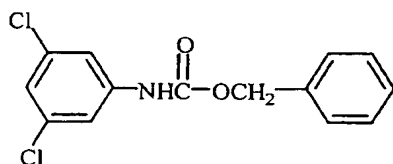


56

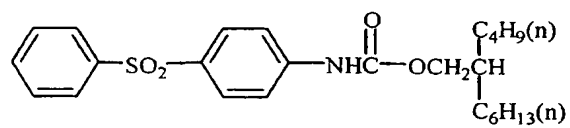
1-234



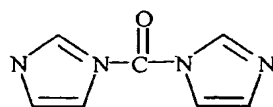
1-235



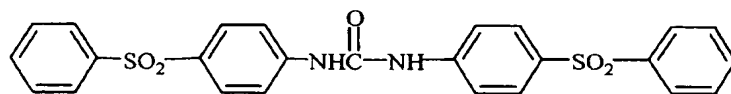
1-236



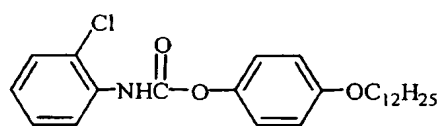
1-237



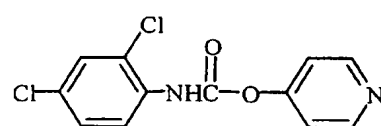
1-238



1-239



1-240

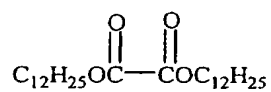


【0055】

【化26】

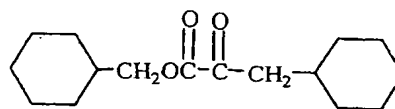
57

1-241

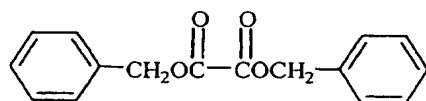


58

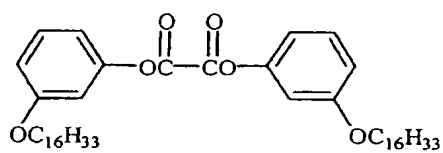
1-242



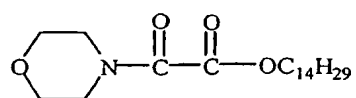
1-243



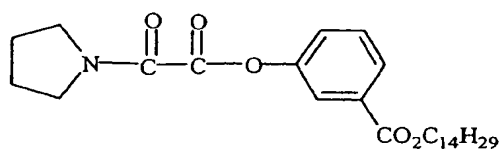
1-244



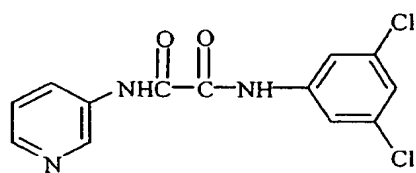
1-245



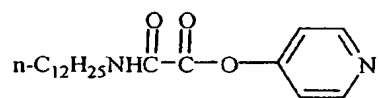
1-246



1-247



1-248

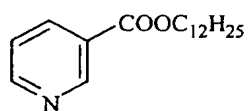


【0056】

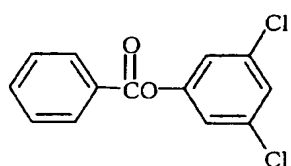
【化27】

59

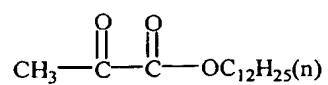
1-249



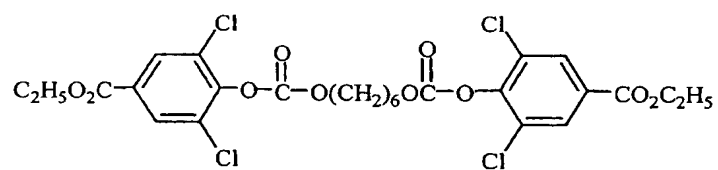
1-251



1-253



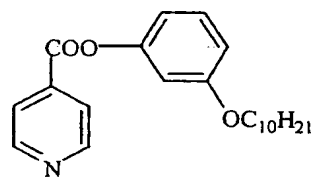
1-255



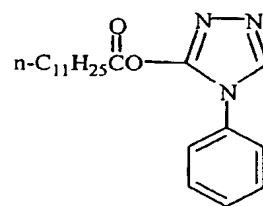
【0057】

60

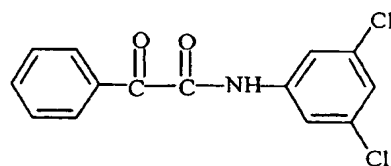
1-250



1-252



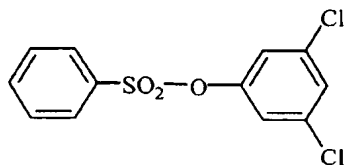
1-254



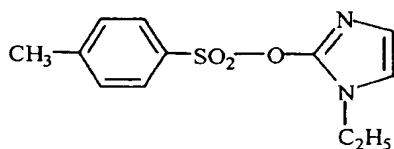
【化28】

61

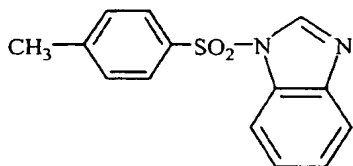
1-256



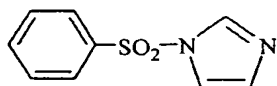
1-258



1-260

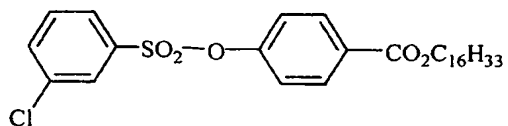


1-262

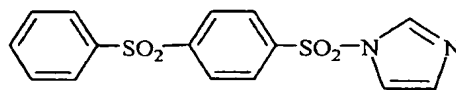


62

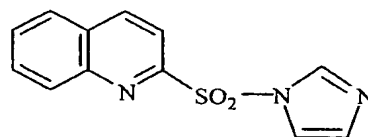
1-257



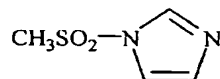
1-259



1-261



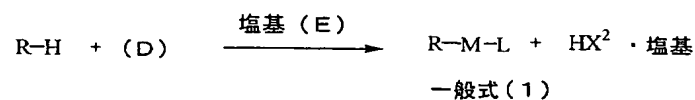
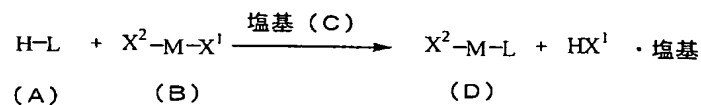
1-263



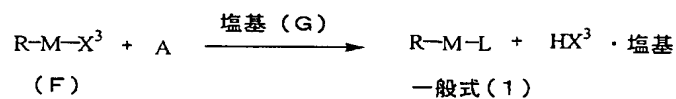
【0058】本発明で用いる一般式(1)で表される化合物は、通常の合成反応によって容易に製造することができる。

【0059】
【化29】

R: アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、
アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基のとき



R: アルキル基、アリール基、ヘテロ環基のとき



【0060】Rがアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ

基またはヘテロ環オキシ基の場合、 $H-L(A)$ と $X^2-M-X^1(B)$ (X^1 と X^2 はハロゲン原子)を塩基(C)存在下反応させ $X^2-M-L(D)$ とした後、Dと $R-H$ を塩基(E)存在下反応させて、目的とする一般式(1)が合成できる。Rがアルキル基、アリール基またはヘテロ環基の場合、塩基(G)存在下 $R-M-X^3(F)$ とAを反応させて目的とする一般式(1)を合成した。一般式(1)の化合物の具体的な合成は、特公平3-32058号公報に記載の方法の他、炭酸アルキルアリール系は、G.Barceloら、Tetrahedron, 46, 1839 (1990)-6、Mor el, Bull. Soc. Chim. Fr. 21, 820 (1899)、Pacら、Kogyo. Kagaku. Zasshi, 72, 224, 225, 227 (1969)を、炭酸ジアリール系は、E.C. Juengeら、J. Org. Chem. 29, 226 (1964)、Melnikowら、J. Prakt. Chem. 128, 233, 236 (1930)、炭酸ジヘテロアリール(化合物1-233)の合成は特許(D E 1105865号)を、ウレタン系(化合物1-235)はFujinamiら、Agric. Biol. Chem. 35, 1707, 1709 (1971)を、シュウ酸ジエステルは、化合物1-241がW. Schlenk, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 1-9 (1969)を、化合物1-243がW. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2517 (1916)を、スルホンアミド系(化合物1-262)はStaab, Chem. Ber. 93, 2902, 2909 (1960)、Staab, Angew. Chem. 74, 407, 420 (1962)、Sundberg, J. Heterocycl. Chem. 14, 517 (1977)を参考に合成できる。

【0061】一般式(1)の化合物は、1種だけで用いても、2種以上を併用してもよい。使用量は、熱現像画像記録材料1 m^2 当たりの塗布量として、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} mol/m^2$ が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} mol/m^2$ であり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} mol/m^2$ である。一般式(1)の化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグラインダーミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散して用いることができる。一般式(1)で表わされる化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0062】本発明の熱現像画像記録材料は、上記の素材(a)～(d)に加えて、さらに(e)感光性ハロゲン化銀を有することが好ましい。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有する感光性ハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができる。具体的には、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明では、好ましくは後者の方法を用いることができる。

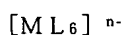
【0063】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、好ましくは $0.20 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu m$ 以上 $0.15 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $0.02 \mu m$ 以上 $0.12 \mu m$ 以下である。ここでいう粒子サイズとは、感光性ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合には感光性ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、感光性ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、感光性ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。感光性ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状感光性ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1～2:1、より好ましくは50:1～3:1である。さらに、感光性ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増

感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0064】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族(第7族～第10族)の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。感光性ハロゲン化銀が含有することが好ましいロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム

(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ化水素酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりに感光性ハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別の感光性ハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

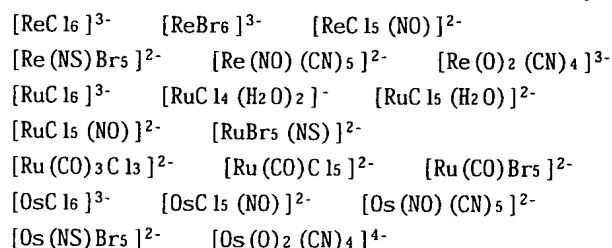
【0065】これらのロジウム化合物の添加量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 5×10^{-6} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。これらの化合物の添加は、感光性ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、感光性ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。感光性ハロゲン化銀が含有することが好ましいレニウム、ルテニウム、オスミウムは、特開昭63-2042号公報、特開平1-285941号公報、同2-20852号公報、同2-20855号公報等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。この場

合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。好ましい配位子としては、ハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアニド配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。

【0066】以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。



これらの化合物の添加量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-5} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。これらの化合物の添加は、感光性ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、感光性ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0067】これらの化合物を感光性ハロゲン化銀の粒子形成中に添加して感光性ハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法で感光性ハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0068】感光性ハロゲン化銀が含有することが好ましいイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりに感光性ハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別の感光性ハロゲン化銀粒子を添加して溶解させること

も可能である。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子は、さらにコバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。感光性ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0069】上記金属の使用量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの公知の方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0070】硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で感光性ハロゲン化銀乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、感光性ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、感光性ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。セレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で感光性ハロゲン化銀乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号公報、同43-13489号公報、特開平4-25832号公報、同4-109240号公報、同4-324855号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号公報中の一般式(VII)および(IX)で示される化合物を用いることが好

ましい。

【0071】テルル増感剤は、感光性ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。感光性ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については、特開平5-313284号公報に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては、例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセター類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号明細書、同第3,320,069号明細書、同第3,772,031号明細書、英国特許第235,211号明細書、同第1,121,496号明細書、同第1,295,462号明細書、同第1,396,696号明細書、カナダ特許第800,958号明細書、特開平4-204640号公報、特開平4-271341号公報、同4-333043号公報、同5-303157号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635 (1980), ibid 1102 (1979), ibid 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191 (1980)、S.パタイ(S.Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1 (1986)、同Vol.2 (1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0072】セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用する感光性ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般に感光性ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。金増感剤の具体例としては、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、感光性ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル程度を用いることができる。本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤には、感光性ハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミ

ウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0073】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤には、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に、例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、感光性ハロゲン化銀乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917 A 1号明細書に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。本発明の熱現像画像記録材料に用いられる感光性ハロゲン化銀は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。

【0074】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀の使用量は、有機銀塩1モルに対して0.01～0.5モルが好ましく、より好ましくは0.02～0.3モルであり、さらに好ましくは0.03～0.25モルである。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了した感光性ハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

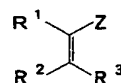
【0075】本発明の熱現像画像記録材料は、上記の素材(a)～(d)に加えて、さらに(f)超硬調化剤を有することが好ましい。本発明に用いられる超硬調化剤としては、下記の一般式(2)、(3)および(4)でそれぞれ表される、置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体、およびアセタール化合物からなる群より選ばれることが好ましい。

【0076】

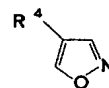
【化30】

70

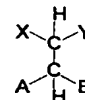
式(2)



式(3)



式(4)



【0077】(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。あるいは、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、および R^3 とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^4 は、置換基を表す。XおよびYは、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立にアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。あるいは、XとY、およびAとBは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。)

【0078】以下に一般式(2)で表される化合物について詳しく説明する。一般式(2)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 R^1 、 R^2 および R^3 が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子)、アルキル基(シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アラールキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシまたはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシまたはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカル

バジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルまたはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アシルチオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドまたはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。これらの置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0079】 R^1 、 R^2 および R^3 で表される置換基の中でも、総炭素数が0~30の基が好ましい。具体的には、後述の一般式(2)のZで表される電子求引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、置換または無置換のアリール基等が好ましい。 R^1 は、好ましくは、水素原子、電子求引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、またはシリル基である。より好ましくは、電子求引性基またはアリール基である。

【0080】 R^1 が電子求引性基を表す時、 R^1 は好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシル基またはその塩、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらに好ましくは、シアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシル基またはその塩、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0081】 R^1 がアリール基を表す時、 R^1 は好ましくは、総炭素数6~30の置換または無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。一般式

(2)において、 R^2 および R^3 が置換基を表す時、 R^2 および R^3 は好ましくは、後述の一般式(2)のZで表される電子求引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキ

シル基(またはその塩)、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換または無置換のフェニル基等である。 R^2 および R^3 は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基である。その置換基として、好ましくは、アルキル基、ヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、より好ましくはヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくはヒドロキシル基またはその塩、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0082】一般式(2)において、Zは電子求引性基またはシリル基を表す。好ましくは、Zは電子求引性基である。Zで表される電子吸引性基は、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシル基またはその塩、スルホ基またはその塩、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子求引性基で置換されたアリール基等が挙げられる。ヘテロ環基は、飽和または不飽和のヘテロ環基であり、例えばビリジリル基、キノリル基、キノキサリニル基、ピラジニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等が挙げられる。

【0083】Zで表される電子求引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、一般式(2)の R^1 、 R^2 、 R^3 が表す置換基が挙げられる。Zが電子求引性基を表す時、Zは好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル

基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等であり、より好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。Zがシリル基を表すとき、Zは好ましくは、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。一般式(2)において、 R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、および R^3 とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。中でも、 R^1 とZ、あるいはまた R^2 と R^3 、が環状構造を形成することが好ましい。形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。好ましくは、環状構造は、5員～7員環で、置換基を含めた総炭素数が1～40、より好ましくは3～30である。

【0084】一般式(2)で表される化合物の中で好ましいものは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 R^1 が電子求引性基またはアリール基を表し、 R^2 および R^3 はどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。一般式

(2)で表される化合物の中でさらに好ましいものは、Zと R^1 とが非芳香族の5員～7員の環状構造を形成し、 R^2 および R^3 はどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 R^1 と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また R^1 としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0085】次に一般式(3)で表される化合物について説明する。一般式(3)において、 R^4 で表される置換基は、一般式(2)の R^1 ～ R^3 の置換基と同様である。好ましくは、 R^4 は電子求引性基またはアリール基である。 R^4 が電子求引性基を表す時、 R^4 は好ましく

は、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、シアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。 R^4 がアリール基を表す時、 R^4 は好ましくは、総炭素数0～30の置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、一般式(2)の R^1 、 R^2 および R^3 が表す置換基が挙げられる。 R^4 は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0086】次に一般式(4)で表される化合物について説明する。一般式(4)において、XおよびYは、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。あるいは、XとYは、互いに結合して環状構造を形成してもよい。X、Yで表される置換基としては、一般式(2)の R^1 、 R^2 および R^3 が表す置換基が挙げられる。具体的には、アルキル基(パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシル基またはその塩、スルホ基またはその塩、ヒドロキシル基またはその塩、メルカプト基またはその塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。あるいは、XとYは、互いに結合して環状構造を形成してもよく、形成される環状構造は、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0087】X、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数が1～40であり、より好ましくは総炭素数が1～30である。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、ア

リールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシル基、またはアリール基等が挙げられる。X、Yは、より好ましくは、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子求引性基で置換されたフェニル基等である。

【0088】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環または非芳香族のヘテロ環を形成する場合もまた好ましい。形成される環状構造は、5員～7員環が好ましく、置換基を含めた総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。一般式(4)において、AおよびBはそれぞれ独立に、アルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。あるいは、AとBは、互いに結合して環状構造を形成してもよい。A、Bで表される基は、好ましくは総炭素数が1～40であり、より好ましくは総炭素数が1～30であり、さらに置換基を有していてもよい。A、Bは、より好ましくは、互いに結合して環状構造を形成する。形成される環状構造は、好ましくは5員～7員環の非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは総炭素数が1～40であり、さらに好ましくは3～30である。A、Bが互いに結合した例(—A—B—)としては、—O—(CH₂)₂—O—、—O—(CH₂)₃—O—、—S—(CH₂)₂—S—、—S—(CH₂)₃—S—、—S—Ph—S—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—O—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₃—S—、—N(CH₃)—Ph—O—、—N(CH₃)—Ph—S—、—N(Ph)—(CH₂)₂—S—等が挙げられる。

【0089】本発明において、超硬調化剤として用いられる一般式(2)～(4)で表される化合物は、感光性ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メル

カプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号明細書、同4,459,347号明細書、特開昭59-195233号公報、同59-200231号公報、同59-201045号公報、同59-201046号公報、同59-201047号公報、同59-201048号公報、同59-201049号公報、特開昭61-170733号公報、同61-270744号公報、同62-948号公報、同63-234244号公報、同63-234245号公報、同63-234246号公報に記載された基が挙げられる。またこれら感光性ハロゲン化銀に対する吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号公報に記載された基が挙げられる。

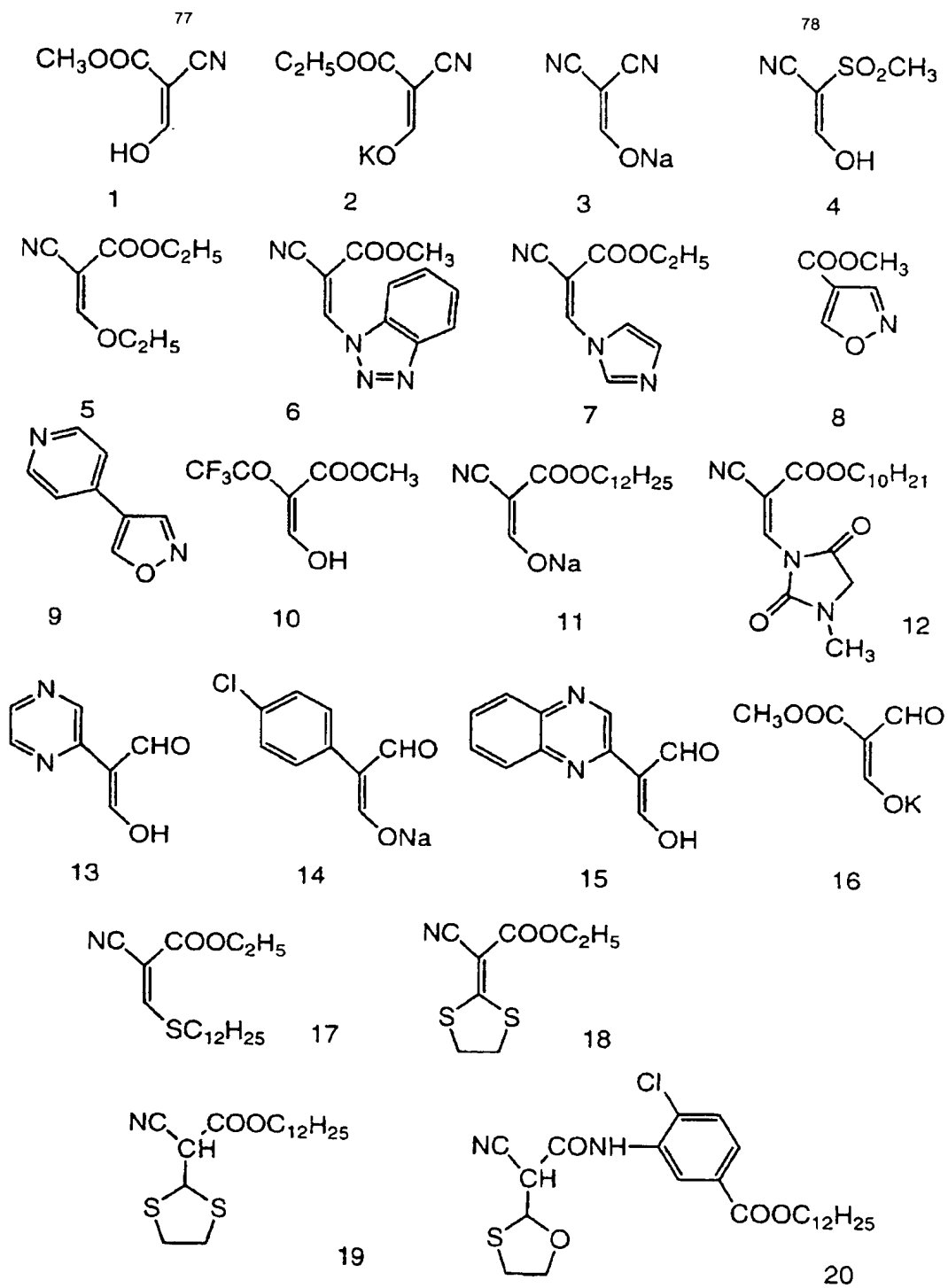
【0090】一般式(2)～(4)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的の不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号公報に記載のものが挙げられる。一般式

(2)～(4)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、または塩基により解離しうる解離性基(カルボキシル基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、または(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号公報、同5-333466号公報、同6-19032号公報、同6-19031号公報、同5-45761号公報、米国特許4994365号明細書、同4988604号明細書、特開平3-259240号公報、同7-5610号公報、同7-244348号公報、独特許4006032号明細書等に記載の化合物が挙げられる。以下に、本発明において、超硬調化剤として用いられる一般式

(2)～(4)で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

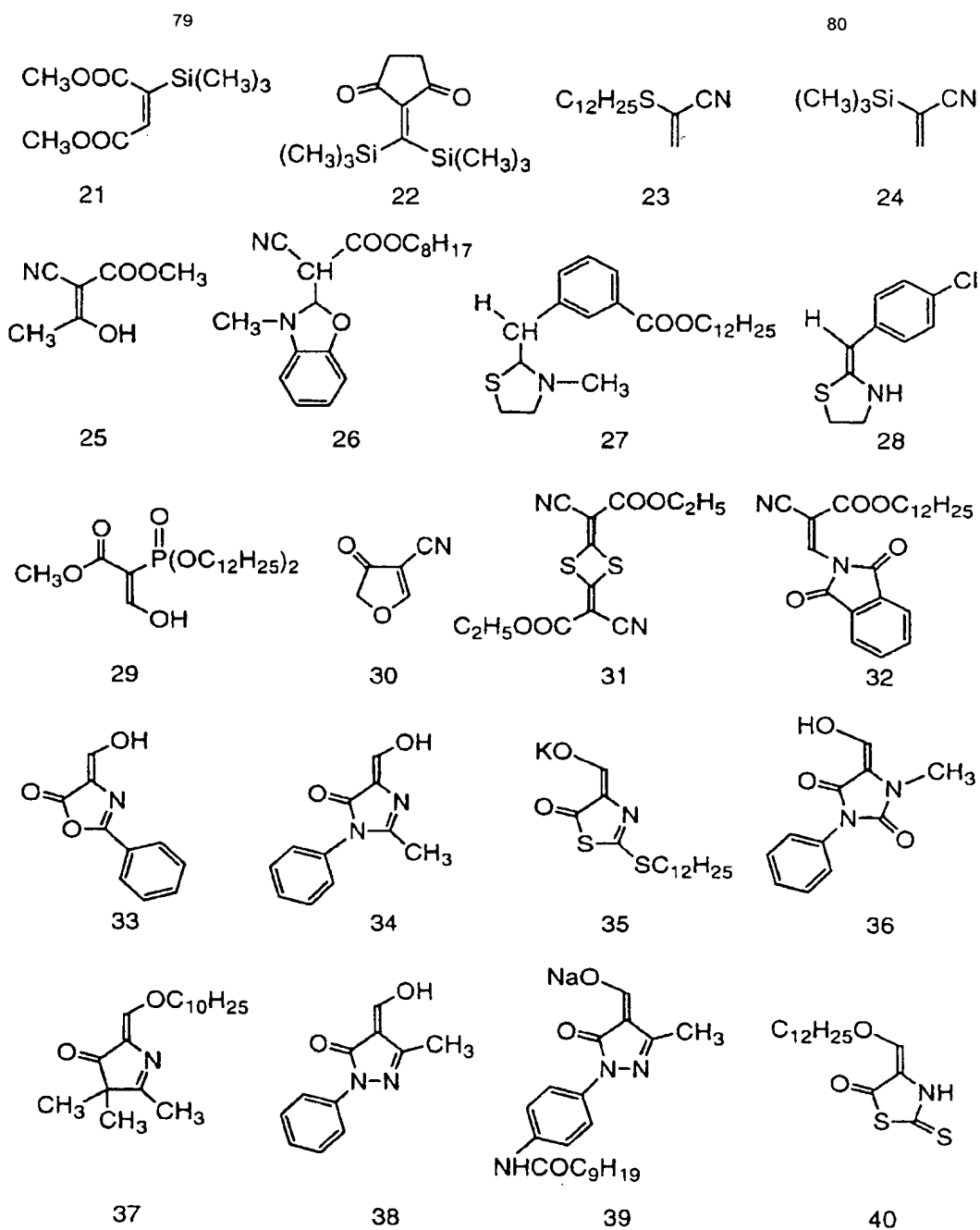
【0091】

【化31】



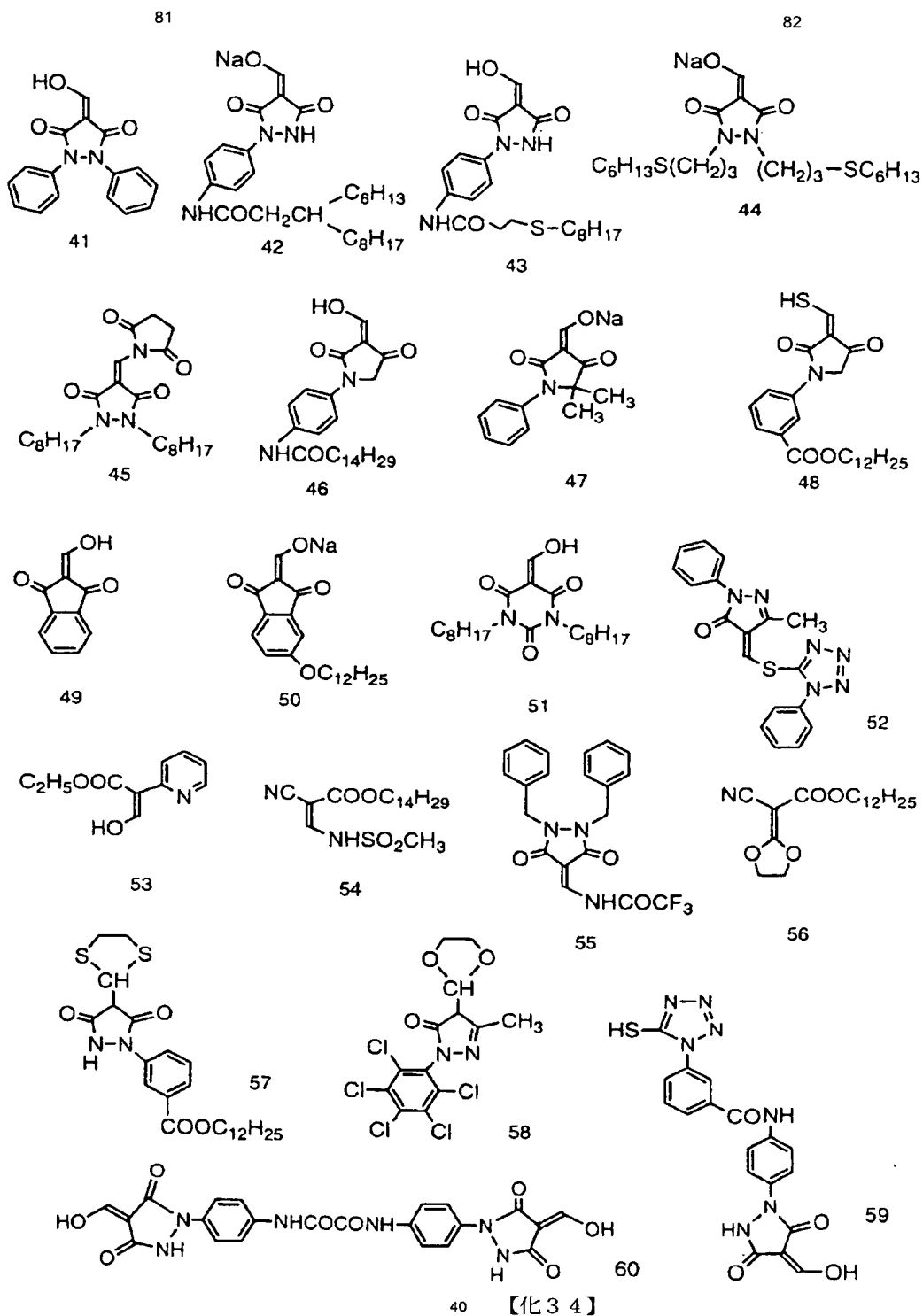
【0092】

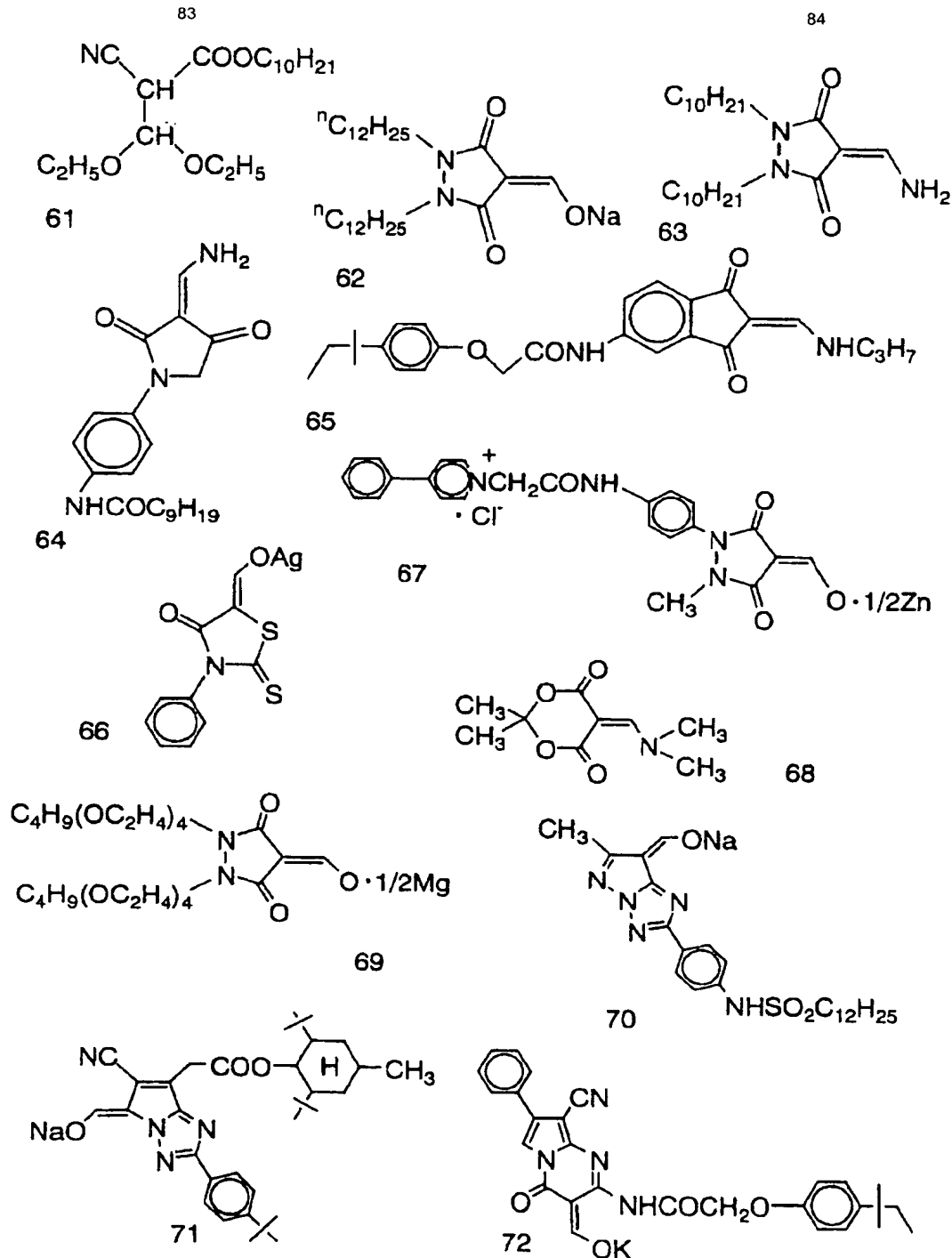
40 【化32】



【0093】

【化33】





【0095】本発明において、超硬調化剤として用いられる一般式(2)～(4)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、米国特許第5545515号明細書、同5635339号明細書、同5654130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、特願平9-354107号明細書、同9-309813号明細書、同9-272002号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。本発明の熱現像画像記録材料において、一般式(2)～

(4)で表される化合物の使用量は、銀1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルであり、より好ましくは

$1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルである。

【0096】一般式(2)～(4)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ化アルコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートまたはジエチルフタレート等のオイル、酢酸エチ

ルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、一般式(2)～(4)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることができる。一般式(2)～(4)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0097】一般式(2)～(4)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。また上記のもの他に、米国特許第5545515号明細書、同5635339号明細書、同5654130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5686228号明細書、特開平11-119372号公報、特願平9-228881号明細書、同9-273935号明細書、同9-354107号明細書、同9-309813号明細書、同9-296174号明細書、同9-282564号明細書、特開平11-95365号公報、同11-95366号公報、および特願平9-332388号明細書に記載された化合物を併用して用いてもよい。さらに本発明においては、特開平10-339932号公報、同10-161270号公報に記載のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。さらには下記のとおりヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。即ち、特公平6-77138号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号公報に記載の一般式(4)～

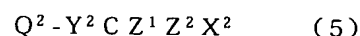
(6)で表される化合物で、具体的には同公報25、26頁に記載の化合物4-1～4-10、28～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39、40頁に記載の化合物6-1～6-7。特開平6-289520号公報に記載の一般式(1)、(2)で表される化合物で、具体的には同公報5～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号公報に記載の(化2)、(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号公報に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号公報に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号公報に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-104426号公報に記載の一般式(H)、(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8～1

5頁に記載の化合物H-1～H-44。欧州特許公開第713131A1号公報に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)～(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30。欧州特許公開第713131A1号公報に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55。1991年3月22日発行の「公知技術(1～207頁)」(アズテック社刊)の25～34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁～7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0098】これらのヒドラジン誘導体の使用量は、銀1モルに対し、好ましくは 1×10^{-6} ～1モルであり、より好ましくは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルであり、さらに好ましくは 2×10^{-5} ～ 2×10^{-1} モルである。ヒドラジン誘導体は、上述の一般式(2)～(4)で表される化合物と同様の方法で分散し用いることができる。ヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。また、本発明において、超硬調化剤として、米国特許第5,545,515号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13等を用いることができる。

【0099】本発明では、超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号明細書に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、同5,545,507号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、同5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。前記の超硬調化剤、およびこれらの硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。本発明の熱現像画像記録材料は、上記の(e)感光性ハロゲン化銀および(f)超硬調化剤を併用することも好ましい。

【0100】本発明の熱現像画像記録材料は、上記の素材(a)～(f)に加えて、さらに下記の一一般式(5)：



(式中、 Q^2 はアリール基またはヘテロ環基を表し、 Y^2 は $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 Z^1 および Z^2 はハロゲン原子を表し、 X^2 は水素原子または電子求引性基を表す。)で表されるポリハロゲン系化合物を有することが好ましい。一般式(5)において、 Q^2 はアリール基ま

たはヘテロ環基を表す。アリール基としては一般式

(1) のRで表されるアリール基が挙げられる。ヘテロ環基としては、ヘテロ環が、窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む、5または7員の、飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。Q²は、好ましくは、アリール基、キノリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基であり、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、トリアゾリル基である。Q²は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(1)のRが有していてもよい置換基が挙げられる。Q²の置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基や銀塩への吸着基を有していてもよいし、置換基どうしが結合してビス型やトリス型を形成してもよい。

【0101】一般式(5)において、Y²は-SO₂-または-CO-であり、好ましくは-SO₂-である。Z¹およびZ²はそれぞれ独立にハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素など)を表すが、Z¹およびZ²は両方とも臭素原子であることが最も好ましい。X²は水素原子または電子求引性基を表す。X²で表される電子求引性基は、ハメットの置換基定数σ_pが正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、アシル基、ヘテロ環基等が挙げられる。X²は好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、最も好ましくは臭素原子である。

【0102】一般式(5)のポリハロゲン系化合物は、カブリ防止剤として公知の化合物であり、例えば特開平9-160164号公報、同10-197988号公報、同9-244177号公報、同9-244178号公報、同9-160167号公報、同9-319022号公報、同9-258367号公報、同9-265150号公報、同10-197989号公報、同10-171063号公報、同10-181459号公報、同11-89733号公報に記載されたものが挙げられる。一般式(5)で表されるポリハロゲン系化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。使用量は、熱現像画像記録材料1m²当たりの塗布量として、1×10⁻⁶~1×10⁻²mol/m²が好ましく、より好ましくは1×10⁻⁵~5×10⁻³mol/m²であり、さらに好ましくは2×10⁻⁵~1×10⁻³mol/m²である。一般式(5)で表されるポリハロゲン系化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側のどの層に添

加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0103】一般式(5)で表わされるポリハロゲン系化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、公知の乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジェチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散して用いることができる。

【0104】本発明の熱現像画像記録材料は、画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たり0.1~5モル%含まれることが好ましく、さらに好ましくは、0.5~20モル%含まれる。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。有機銀塩を利用した熱現像写真材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同3,446,648号明細書、同3,782,941号明細書、同4,123,282号明細書、同4,510,236号明細書、英国特許第1380795号明細書、ベルギー特許第841910号明細書などに開示されている。

【0105】色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプ

ト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール)；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体)もしくは金属塩；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-iso-ブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場で感光性ハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。本発明においては、色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0106】本発明の熱現像画像記録材料は、増感色素を有してもよい。本発明において用いられる増感色素としては、感光性ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域で感光性ハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。具体的には、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は、例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643 IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号公報に記載のI-1~I-38の化合物、特開平6-75322号公報に記載のI-1~I-35の化合物、特開平7-287338号公報に記載のI-1~I-34の化合物、特公昭55-39818号公報に記載の色素1~20、特開昭62-284343号公報に記載のI-1~I-37の化合物、および特開平7-287338号公報に記載のI-1~I-34の化合物などが有利に選択される。

【0107】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキシノール、ヘミオキシノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許第3,761,279号明細書、同3,719,495号明細書、同3,877,943号明細書、英国特許第1,466,201号明細書、同1,469,117号明細書、同1,422,057号明細書、特公平3-10391号公報、同6-52387号公報、特開平5-341432号公報、同6-194781号公報、および同6-301141号公報に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0108】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例えば、特開昭62-58239号公報、同3-138638号公報、同3-138642号公報、同4-255840号公報、同

5-72659号公報、同5-72661号公報、同6-222491号公報、同2-230506号公報、同6-258757号公報、同6-317868号公報、同6-324425号公報、特表平7-500926号公報、米国特許第5,541,054号明細書に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例えば、特開平3-163440号公報、同6-301141号公報、米国特許第5,441,899号明細書に記載された色素)、メロシアン色素、多核メロシアン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号公報、同49-105524号公報、同51-127719号公報、同52-80829号公報、同54-61517号公報、同59-214846号公報、同60-6750号公報、同63-159841号公報、特開平6-35109号公報、同6-59381号公報、同7-146537号公報、同7-146537号公報、特表平55-50111号公報、英国特許第1,467,638号明細書、米国特許第5,281,515号明細書に記載された色素)が挙げられる。また、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同3,871,887号明細書の実施例5記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に記載の色素を、本発明に好ましく用いることができる。

【0109】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を用いてもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、特公昭49-25500号公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報等に記載されている。増感色素を感光性ハロゲン化銀乳剤中に添加するには、増感色素を直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独または混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0110】また、米国特許第3,469,987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号公報、同44-27555号公報、同57-22091号公報等を開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号明細書、同4,006,025号明細書等を開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としてのものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報に開示されているように、親水

性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号公報に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0111】増感色素を感光性ハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第2,735,766号明細書、同3,628,960号明細書、同4,183,756号明細書、同4,225,666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等を開示されているように、感光性ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならば、いかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等を開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。本発明における増感色素の使用量は、感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～ 10^{-1} モルが好ましく、 10^{-4} ～ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0112】本発明の熱現像画像記録材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。本発明に用いられるメルカプト化合物は、いかなる構造のものでもよいが、Ar-SM^o、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、M^oは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ま

しくは1～4個の炭素原子を有するもの) およびアリアル(置換基を有していてもよい) からなる群から選択される置換基を有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-[3-(5-メルカプトテトラゾール)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらのメルカプト化合物の使用量は、画像形成層中の銀1モル当たり0.0001～1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀1モル当たり0.001～0.3モルである。

【0113】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号明細書および同3,121,060号明細書に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号明細書に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。本発明の熱現像画像記録材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m²以上5g/m²以下含むことが好ましい。ここでいうカルボキシル残基を有するポリマーとしては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシル残基の含有量としてはポリマー100g当たり10mmol以上1.4mol以下であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土

類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0114】表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層または画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号明細書、同2,274,782号明細書、同2,527,583号明細書および同2,956,879号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号明細書に記載されているように、染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1～3が好ましく、0.2～1.5が特に好ましい。

【0115】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層には、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としては、アントラキノン染料(例えば特開平5-341441号公報に記載の化合物1～9、特開平5-165147号公報に記載の化合物3-6～18および3-23～38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号公報に記載の化合物17～47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号公報に記載の化合物11～19、特開平5-341441号公報に記載の化合物47、特開平5-165147号公報に記載の化合物2-10～11など)、およびアゾ染料(特開平5-341441号公報に記載の化合物10～16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に熱現像画像記録材料1m²当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0116】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤を含む画像記録層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明において、バック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750～

1400nmである場合には、750～360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360～750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えばベルギー特許第733,706号明細書に記載されたような染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号公報に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0117】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭59-56458号公報、特開平2-216140号公報、同7-13295号公報、同7-11432号公報、米国特許第5,380,635号明細書、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄に記載の化合物が挙げられる。処理で消色する染料としては、特開昭52-139136号公報、同53-132334号公報、同56-501480号公報、同57-16060号公報、同57-68831号公報、同57-101835号公報、同59-182436号公報、特開平7-36145号公報、同7-199409号公報、特公昭48-33692号公報、同50-16648号公報、特公平2-41734号公報、米国特許第4,088,497号明細書、同4,283,487号明細書、同4,548,896号明細書、同5,187,049号明細書に記載の染料が挙げられる。

【0118】本発明において、バック層に好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類が挙げられる。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジ

ョンから被覆形成してもよい。

【0119】本発明の熱現像画像記録材料が片面感光材料である場合、搬送性改良のために画像形成層の表面保護層および／またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号明細書、同2,701,245号明細書、同2,322,037号明細書、同3,262,782号明細書、同3,539,344号明細書、同3,767,448号明細書等に記載の有機マット剤、米国特許第1,260,772号明細書、同2,192,241号明細書、同3,257,206号明細書、同3,370,951号明細書、同3,523,022号明細書、同3,769,020号明細書等に記載の無機マット剤など、当業界でよく知られたものを用いることができる。具体的には、マット剤として用いることのできる有機化合物としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などが挙げられる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。

【0120】マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては、0.1 μ m～30 μ mの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マット剤は画像記録材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。本発明においてバック層にマット剤を添加するのは好ましい態様であり、バック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは700秒以下50秒以上である。本発明において、マット剤は、熱現像画像記録材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、いわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。画像形成層側の保護層のマット度は星屑故障が生じなければいかなるようでもよいが、

ベック平滑度が500秒以上10,000秒以下が好ましく、特に500秒以上2,000秒以下が好ましい。

【0121】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に一またはそれ以上の層を有する。一層の場合の構成は、還元可能な銀塩（有機銀塩）、還元剤（現像剤）、バインダー、感光性ハロゲン化銀、および所望により、色調剤、被覆助剤および他の補助剤などを含まなければならない。二層の場合の構成は、第1層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀が含まれ、第2層または両層中にいくつかの他の成分が含まれなければならない。また、第1層が全ての成分を含み、第2層が保護トップコートを含む構成でもよい。多色感光性熱現像画像記録材料は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでもよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように、単一層内に全ての成分を含んでもよい。多染料多色感光性熱現像画像記録材料の場合、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、一般に、各画像形成層（感光性層）は、間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。米国特許第4,460,681号明細書および同4,374,921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には、硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報等に記載されているポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書等に記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等に記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0122】本発明の熱現像画像記録材料には、塗布性、帯電性の改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、同63-188135号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報等に記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層には、必要に応じて、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は、画像形成層の全バインダーの50重量%以下あり、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。

【0123】本発明の熱現像画像記録材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号明細書および同3,206,312号明細書等に記載のイオン性ポリマー、または米国特許第3,428,451号明細書等に記載の不溶性無機塩、特開昭60-252349号公報、同57-104931号公報に記載の酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。本発明の熱現像画像記録材料は、追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層、光熱写真技術において既知のプライマー層等を含むことができる。本発明の熱現像画像記録材料は、その材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0124】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層は、水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60重量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。（ただし数字は重量%を表す。）

本発明において、画像形成層等の塗布液は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティング、米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティング等の、種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により、2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0125】本発明の熱現像画像記録材料を用いてカラー画像を得る方法としては、特開平7-13295号公報の10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法が挙げられる。また、カラー染料画像の安定剤は、英国特許第1,326,889号明細書、米国特許第3,432,300号明細書、同3,698,909号明細書、同3,574,627号明細書、同3,573,050号明細書、同3,764,337号明細書および同4,042,394号明細書に例示されている。本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した画像記録材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像画像記録材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平5-56499号公報、特許公報

第684453号、特開平9-292695号公報、同9-297385号公報および国際公開WO95/30934号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平7-13294号公報、国際公開WO97/28489号公報、同WO97/28488号公報および同WO97/28487号公報に記載の熱現像機が挙げられる。特に好ましい態様は非接触型の熱現像機である。現像温度は80～250℃が好ましく、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間は1～180秒が好ましく、さらに好ましくは10～90秒である。

【0126】本発明の熱現像画像記録材料において、熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満（好ましくは113℃以下）の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下（好ましくは130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）が有効である。本発明の熱現像画像記録材料は、いかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてはレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。本発明の熱現像画像記録材料は、露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号公報等に開示されているレーザー光を熱現像画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開WO95/31754号明細書等に開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料を露光するには、SPIE vol.169 Laser Printing116-1 28頁（1979）、特開平4-51043号公報、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0127】本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる、熱現像機の構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図である。図1の熱現像機は、熱現像画像記録材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11（下部ローラーがヒートローラー）、および熱現像後の熱現像後の熱現像画像記録材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像画像記録材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像画像記録材料10を搬送する搬送手段は、画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布（例

えばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る）等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像画像記録材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像画像記録材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像画像記録材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0～1mmである。

【0128】ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像画像記録材料10の搬送に支障がなければ何でもよいが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン（PTFE）製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。加熱部は、熱現像処理部の上流の予備加熱部は、熱現像温度よりも低く（例えば10～30℃程度低く）、熱現像画像記録材料中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像画像記録材料10の支持体のガラス転移温度（Tg）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。熱現像処理部の下流にはガイド板16が設置され、さらに徐冷部Cが設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、熱現像画像記録材料に変形が起こらないようにするために冷却は徐々に行うのが好ましい。

【0129】以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号公報に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段階加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0130】

【実施例】＜実施例1＞実施例1で用いた化合物の構造を以下に示す。

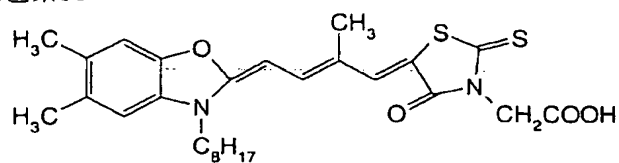
【0131】

【化35】

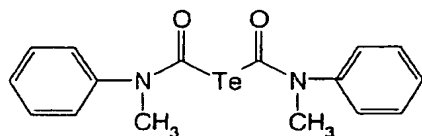
101

102

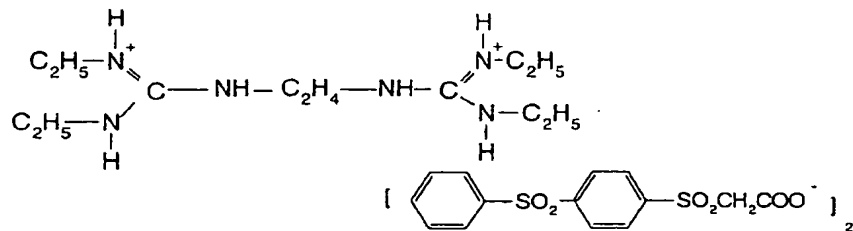
分光増感色素A



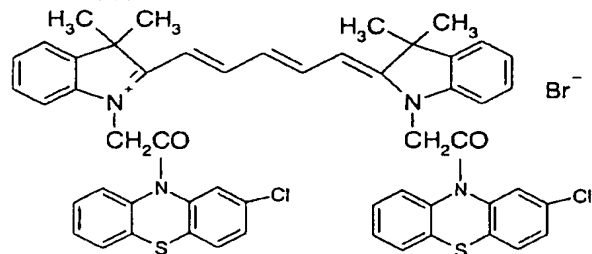
テルル増感剤B



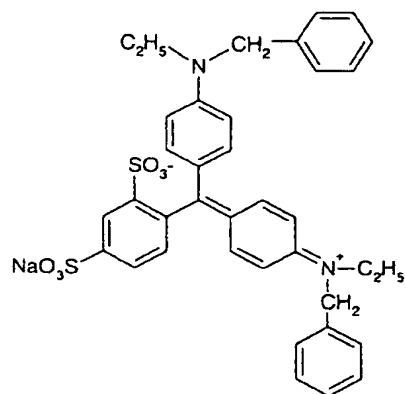
塩基プレカーサー化合物 1 1



シアニン染料化合物 1 3



青色染料化合物 1 4

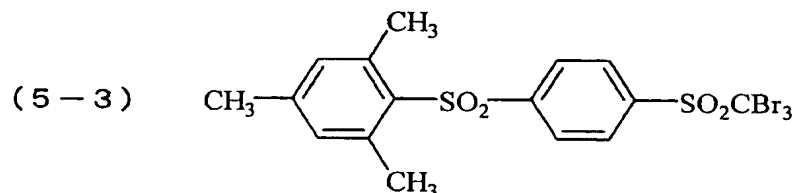
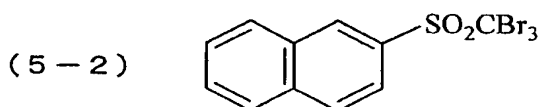
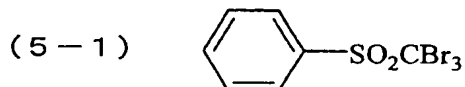


40

【0132】

【化36】

実施例に用いた式(5)の化合物：



【0133】(1) PET支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従って、固有粘度 $IV=0.66$ （フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中 25°C で測定）のPETを得た。これをペレット化して 130°C で4時間乾燥し、 300°C で熔融後、T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚さの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で20秒間熱固定し、これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚さ $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0134】(2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、上記(1)で得られた支持体の両面を、室温

下、 $20\text{m}/\text{分}$ で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6kHz 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6mm であった。

【0135】(3) 下塗り塗布

上記(2)で得られた表面コロナ処理を施したPET支持体の片面に、下記(3-1)の下塗り塗布液Aをワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ になる様に塗布して 180°C で5分間乾燥した。次いでこの裏面（バック面）に、下記(3-2)の下塗り塗布液Bをワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になる様に塗布して 180°C で5分間乾燥し、さらに、下塗り塗布液Bを塗布した上に、下記(3-3)の下塗り塗布液Cをワイヤーバーでウェット塗布量が $7.7\text{ml}/\text{m}^2$ になる様に塗布し、 180°C で6分間乾燥して、下塗り支持体を作成した。

【0136】

(3-1) 下塗り塗布液A

高松油脂（株）製ペスレジンA-515GB（30重量%溶液）	234g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル	
（平均エチレンオキシド数=8.5）10重量%溶液	21.5g
綜研化学（株）製 MP-1000（ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ ）	
	0.91g
蒸留水	744ml

(3-2) 下塗り塗布液B

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	158g
（固形分40重量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68）	

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-

トリアジンナトリウム塩 8重量%水溶液	20 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10 ml
蒸留水	854 ml

(3-3) 下塗り塗布液C

SnO₂/SbO

(9/1重量比、平均粒径0.038 μm、17重量%分散物)	84 g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製メトロースTC-5(2%水溶液)	8.6 g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10 ml
NaOH(1%)	6 ml
プロキセル(ICI社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

【0137】(4) バック層の形成

(4-1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製

塩基プレカーサー化合物11を64 g、ジフェニルスル
フォン28 gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN
10 gを蒸留水220 mlと混合し、混合液をサンドミ
ル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス
(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μ
mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)
を得た。

(4-2) 染料固体微粒子分散液の調製

シアニン染料化合物13を9.6 gとp-ドデシルベン
ゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gとを蒸留水305 m
lと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグ
ラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビー
ズ分散し、平均粒子径0.2 μmの染料固体微粒子分散
液を得た。

(4-3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記

(4-1)で得られた塩基プレカーサーの固体微粒子分
散液(a)70 g、上記(4-2)で得られた染料固体
微粒子分散液56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子
(平均粒子サイズ6.5 μm)1.5 g、ベンゾイソチ
アゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリ
ウム2.2 g、青色染料化合物14を0.2 g、および
水844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を得
た。

【0138】(4-4) バック面保護層塗布液の調製
容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレン
スルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス
(ビニルスルホンアセトアミド)2.4 g、t-オクチ
ルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1
g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、N-パーフルオ
ロオクチルスルホン酸ナトリウムN-プロピルアラニンカリウ
ム塩37 mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パー
フルオロオクチルスルホン酸ナトリウムN-プロピル-2-アミ

ノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度1
5]0.15 g、C₈F₁₇SO₃K32 mg、C₈F₁₇SO
₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄-SO₃N
a64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体
(共重合重量比5/95)8.8 g、エアロゾールOT
(アメリカンサイアナミド社製)0.6 g、流動パラフ
イン乳化物を流動パラフィンとして1.8 g、および水
950 ml混合し、バック面保護層塗布液を得た。

【0139】(4-5) バック層の形成

上記(3)で作成した下塗り支持体のバック面に、上記
(4-3)で得たハレーション防止層塗布液を、固体微
粒子染料の固形分塗布量が0.04 g/m²となるよう
に、さらに上記(4-4)で得たバック面保護層塗布液
をゼラチン塗布量が1.7 g/m²となるように同時重
層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を形成し
た。塗布はスピード160 m/分で行い、コーティング
ダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28 mm
に、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左
右ともに各0.5 mm広がるように調節し、減圧室の圧
力を大気圧に対して392 Pa低く設定した。その際、
支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制
御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチ
リングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12
℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つ
るまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30
℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた
後、70℃の乾燥ゾーンを20秒間通し、90℃の乾燥
ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布
液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥
ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7 m
/秒であった。

【0140】(5) 画像形成層塗布液の調製

(5-1) 感光性ハロゲン化銀混合乳剤Aの調製

(5-1-1) 感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製

蒸留水1421 mlに1重量%の5臭化カリウム溶液
8.0 mlを加え、さらに1N硝酸8.2 mlおよびフ

タル化ゼラチン 20 g を添加した。得られた混合液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、液温を 37℃ に保った。硝酸銀 37.04 g を蒸留水で 159 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 32.6 g を蒸留水で 200 ml に希釈した溶液 B を準備し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 A の全量を一定流量で 1 分間かけて反応壺に添加した。溶液 B もコントロールダブルジェット法で添加した。その後 3.5 重量% の過酸化水素水溶液を 30 ml 添加し、さらにペンツイミダゾールの 3 重量% 水溶液を 36 ml 添加した。その後、溶液 A を蒸留水で 317.5 ml に希釈した溶液 A2 と、溶液 B に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるように 6 塩化イリジウム酸 3 カリウム塩を添加し、液量を蒸留水で 400 ml に希釈した溶液 B2 を調製し、コントロールダブルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 A2 の全量を一定流量で 10 分間かけて添加した。溶液 B2 もコントロールダブルジェット法で添加した。その後、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールの 0.5 重量% メタノール溶液を 50 ml 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に上げ、1 N 硫酸を用いて pH を 3.8 に調整した。攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5 g を加え、1 N の水酸化ナトリウムを添加して、pH 6.0、pAg 8.2 に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤を作成した。

【0141】得られた感光性ハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.053 μm 、球相当径の変動係数 18% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の [100] 面比率は、クベルカム法を用いて 85% と求められた。上記の乳剤を 38℃ に維持し、攪拌しながら、ペンゾイソチアゾリノン 0.035 g を 3.5 重量% メタノール溶液を用いて添加した。40 分後に、分光増感色素 A の固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀 1 モル当たり 5×10^{-3} モル加え、その 1 分後に 47℃ に昇温した。その 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル加え、さらに 2 分後に、テルル増感剤 B を銀 1 モル当たり 5×10^{-5} モル加えて、90 分間熟成した。熟成終了間際に、N, N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの 0.5 重量% メタノール溶液を 5 ml を加え、温度を 31℃ に下げ、フェノキシエタノールの 3.5 重量% メタノール溶液 5 ml、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル、および 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀 1 モルに対して 6.4×10^{-3} モル添加して、感光性ハロゲン化銀乳剤 1 を調製した。

【0142】(5-1-2) 感光性ハロゲン化銀乳剤 2 の調製

感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時

の液温 37℃ を 50℃ に変更する以外は同様にして平均球相当径 0.08 μm 、球相当径の変動係数 15% の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり 4.5×10^{-3} モルに変えた以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感、および 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、感光性ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。

【0143】(5-1-3) 感光性ハロゲン化銀乳剤 3 の調製

感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 37℃ を 27℃ に変更する以外は同様にして平均球相当径 0.038 μm 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり 6×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感、および 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、感光性ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。

(5-1-4) 感光性ハロゲン化銀混合乳剤 A の調製
感光性ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 重量%、感光性ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 重量%、および感光性ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 重量% の割合で混合し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドの 1 重量% 水溶液を銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加し、感光性ハロゲン化銀混合乳剤 A を得た。

【0144】(5-2) 有機酸銀分散物の調製

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 Edenor C22-85R）87.6 g、蒸留水 423 ml、5 N-NaOH 水溶液 49.2 ml、および tert-ブタノール 120 ml を混合し、75℃ にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4 g の水溶液 206.2 ml (pH 4.0) を用意し、10℃ にて保温した。蒸留水 635 ml と tert-ブタノール 30 ml を入れた反応容器を 30℃ に保温し、攪拌しながら、先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を、流量一定でそれぞれ 62 分 10 秒と 60 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液の添加開始から 7 分 20 秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了から 9 分 30 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃ になるようにスチーム開

度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0145】ベヘン酸ナトリウム溶液の添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(なお、有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした)乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全

【0146】(5-3)還元剤の25重量%分散物の調製

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20重量%水溶液10kgに、水16kgを添加し、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散した。そこにベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤の25重量%分散物を得た。この還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は、メジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0147】(5-4)メルカプト化合物の10重量%分散物の調製

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,

3,4-トリアゾール5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20重量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加し、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散した。そこに水を加えて、メルカプト化合物の濃度が10重量%になるように調製し、メルカプト化合物の10重量%分散物を得た。このメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は、メジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0148】(5-5)ポリハロゲン系化合物分散物の調製

(5-5-1)ポリハロゲン系化合物(化合物5-2)の分散物の調製

トリプロモメチル-2-ナフチルスルホン(化合物5-2)5kg、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20重量%水溶液2.5kg、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213g、および水10kgをよく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散した。そこにベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加え、有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調製し、ポリハロゲン系化合物(化合物5-2)の分散物を得た。この分散物に含まれるポリハロゲン系化合物粒子は、メジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたポリハロゲン系化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0149】(5-5-2)ポリハロゲン系化合物(化合物5-3)の分散物の調製

トリプロモメチル-2-ナフチルスルホン(化合物5-2)5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニル)スルホン(化合物5-3)5kgを用いた以外は、上記

(5-5-1)と同様に分散操作を行い、このポリハロゲン系化合物(化合物5-3)が25重量%となるように希釈し、ろ過して、ポリハロゲン系化合物(化合物5-3)の分散物を得た。この分散物に含まれるポリハロゲン系化合物粒子は、メジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたポリハロゲン系化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し

た。

【0150】(5-5-3)ポリハロゲン系化合物(化合物5-1)の分散物の調製

トリプロモメチル-2-ナフチルスルホン(化合物5-2)5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン(化合物5-1)5kgを用い、20重量%MP203水溶液を5kgとした以外は、上記(5-5-1)と同様に分散操作を行い、このポリハロゲン系化合物(化合物5-1)が30重量%となるように希釈し、ろ過して、ポリハロゲン系化合物(化合物5-1)の分散物を得た。この分散物に含まれるポリハロゲン系化合物粒子は、メジアン径0.41 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られたポリハロゲン系化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0151】(5-6)フタラジン化合物の10重量%メタノール溶液の調製

6-イソプロピルフタラジン10gをメタノール90gに溶解し、フタラジン化合物の10重量%メタノール溶液を調製した。

(5-7)顔料の20重量%分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64g、花王(株)製デモールN6.4g、および水250gをよく混合してスラリーとした。このスラリーと共に、平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gをベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)で25時間分散し、顔料の20重量%分散物を得た。この分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0152】(5-8)SBRラテックス40重量%分散物の調製

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のようにして得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものを、UF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22重量%になるよう添加した。さらにNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40重量%であった。

(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

(St:スチレン、Bu:ブタジエン、AA:アクリル酸)平均粒径0.1 μ m、濃度45%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6重量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業

(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40%)を25℃にて測定)、pH8.2。

【0153】(5-9)一般式(1)の化合物の溶液または分散物の調製

油状の一般式(1)の化合物は(5-6)フタラジン化合物と同様に溶液を、また固体の一般式(1)の化合物は(5-5-1)ポリハロゲン化合物の分散物と同様な処方で分散物を調製した。

【0154】(5-10)画像形成層塗布液の調製

上記(5-7)で得た顔料の20重量%分散物1.1g、上記(5-2)で得た有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20重量%水溶液5g、上記(5-3)で得た還元剤の25重量%分散物25g、上記(5-5)で得たポリハロゲン系化合物分散物(5-5-1)、(5-5-2)および(5-5-3)を重量比5:1:3で総量16.3g、および一般式(1)で示される化合物を表1に記載の量、上記(5-4)で得たメルカプト化合物の10重量%分散物6.2g、上記(5-8)で得たSBRラテックス40重量%分散物106g、および上記(5-6)で得たフタラジン化合物の10重量%メタノール溶液16mlを混合し、さらに上記(5-1)で得た感光性ハロゲン化銀混合乳剤Aを10g混合し、画像形成層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液した。画像形成層塗布液の粘度は、東京計器のB型粘度計で測定したところ、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。また、レオメトリックスファーマーイスト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0155】(6)画像形成層中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10重量%水溶液772g、上記(5-7)で得た顔料の20重量%分散物5.3g、およびメチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液226gに、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミッド社製)の5重量%水溶液を2ml、およびフタル酸二アンモニウム塩の20重量%水溶液10.5mlを加え、さらに水を加えて総量880gとし、中間層塗布液を得た。これを10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0156】(7)画像形成層保護層塗布液の調製

(7-1)保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64g水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液

80 g、フタル酸の10重量%メタノール溶液64 ml、4-メチルフタル酸の10重量%水溶液74 ml、1 Nの硫酸28 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量%水溶液5 ml、フェノキシエタノール0.5 g、およびベンゾイソチアゾリノン0.1 gを加え、さらに水を加えて総量750 gとし、保護層第1層塗布液を得た。塗布直前に4重量%のクロムみょうばん26 mlをスタチックミキサーで混合し、18.6 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。この塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60 rpm）で17[mPa・s]であった。

【0157】（7-2）保護層第2層塗布液の調製
イナートゼラチン80 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5重量%液102 g、N-パーフルオロオクチルスルホンルーN-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液3.2 ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホンルーN-プロピル-2-アミノエチル）エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液を32 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量%溶液を23 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7 μm）4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径6.4 μm）21 g、4-メチルフタル酸1.6 g、フタル酸8.1 g、1 Nの硫酸44 ml、およびベンゾイソチアゾリノン10 mgを加え、さらに水を加えて総量650 gとした。4重量%のクロムみょうばんと0.67重量%のフタル酸を含有する水溶液445 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを保護層第2層（表面保護層）塗布液とし、8.3 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。この塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60 rpm）で9[mPa・s]であった。

【0158】（8）熱現像画像記録材料の作成

上記（4）で得たバック層を形成した支持体のバック面と反対の面に、上記（5）で得た画像形成層塗布液（感光性ハロゲン化銀の塗布銀量0.14 g/m²）、上記（6）で得た中間層塗布液、上記（7）で得た保護層第

1層塗布液および保護層第2層塗布液を、この順番で、スライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像画像記録材料を作成した。塗布条件は、上記（4-5）でバック層を形成したときと同様である。

【0159】（9）評価

（9-1）写真性能の評価

上記（8）で得た熱現像画像記録材料を、下記のレーザー感光計で露光した後、118℃で5秒、続いて122℃で16秒間処理（熱現像）し、得られた画像を濃度計によって評価した。

レーザー感光計：35 mW出力の660 nmダイオードレーザー2本を合波

シングルモード

ガウシアンビームスポット1/e²が100 μm

25 μmピッチで副走査方向に送り、1画素を4回書き測定の結果は、Dmax（最高濃度）、カブリ（Dmin）、感度（Dminより1.5高い濃度を与える露光量の比の逆数）で評価した。感度は表1の熱現像画像記録材料101の感度を100として、相対値で示した。

【0160】（9-2）光照射画像保存性評価

（9-1）と同様に露光現像した熱現像画像記録材料を、直射日光のあたるガラス窓の内側に張り付け、1ヶ月間放置した後の画像の様子を、下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dminが変色し濃度が上がり不可。

【0161】（9-3）暗熱画像保存性評価

（9-1）と同様に露光現像した熱現像画像記録材料を、遮光した条件下40℃で1ヶ月間放置した後の画像の様子を、下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dminが変色し濃度が上がり不可。

（9-1）～（9-3）の評価の結果を表1に示す。

【0162】

【表1】

写真材料		式 (I) の化合物		写真性能			光照射	暗熱
		種類	量 (%) ⁽¹⁾	Dmax	カブリ	感度	画像保存性	画像保存性
101	(比較例)	なし		3.45	0.21	100	×	△
102	(本発明)	1-24#	2.0	3.43	0.18	102	◎	◎
103	(本発明)	1-57#	2.0	3.46	0.19	99	◎	◎
104	(本発明)	1-110#	2.0	3.44	0.19	101	◎	◎
105	(本発明)	1-203	2.0	3.47	0.18	103	◎	◎
106	(本発明)	1-206	2.0	3.54	0.19	98	◎	◎
107	(本発明)	1-209	2.0	3.38	0.18	99	◎	◎
108	(本発明)	1-210	2.0	3.46	0.19	103	◎	◎
109	(本発明)	1-212	2.0	3.47	0.19	102	○	○
110	(本発明)	1-217	2.0	3.49	0.19	102	○	◎
111	(本発明)	1-220	2.0	3.41	0.19	103	○	○
112	(本発明)	1-221	2.0	3.42	0.20	100	○	○
113	(本発明)	1-223	2.0	3.49	0.19	102	○	○
114	(本発明)	1-227	2.0	3.51	0.19	99	○	◎
115	(本発明)	1-228	2.0	3.42	0.20	97	△	○
116	(本発明)	1-231	2.0	2.42	0.19	99	△	○
117	(本発明)	1-233	2.0	3.53	0.20	98	△	○
118	(本発明)	1-235	2.0	3.47	0.19	102	△	○
119	(本発明)	1-241	2.0	3.48	0.19	101	○	○
120	(本発明)	1-243	2.0	3.51	0.20	99	○	○
121	(本発明)	1-256	2.0	3.53	0.19	99	△	○
123	(本発明)	1-262	2.0	3.49	0.19	101	△	○
124	(本発明)	1-263	2.0	3.47	0.20	100	△	○

*) 式(1)の化合物の添加量は塗布された有機酸銀に対するモル比率で表した。

特許公報 平3-32058記載の化合物

【0163】表1の結果より、比較例に比べ、本発明の熱現像画像記録材料は優れた性能を示すことが明らかである。

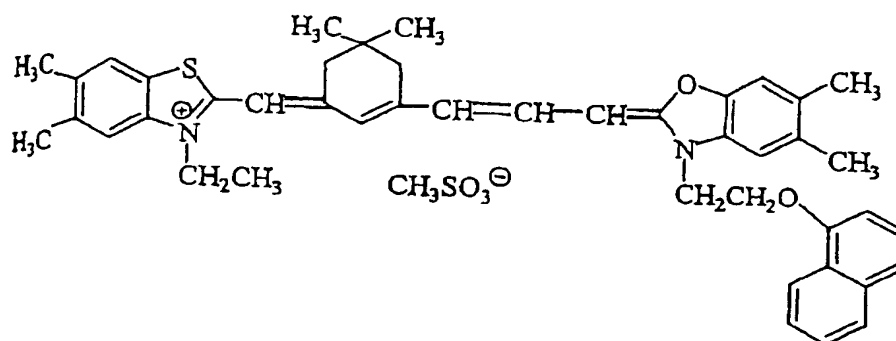
【0164】＜実施例2＞実施例2で用いた化合物の構

造を以下に示す。

【0165】

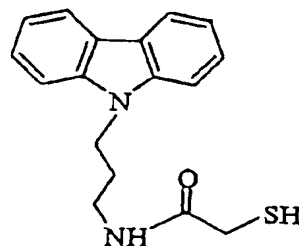
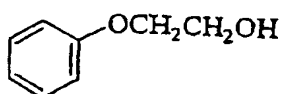
【化37】

増感色素A



化合物A

化合物B

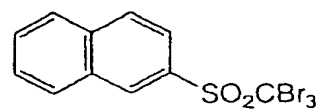


【0166】

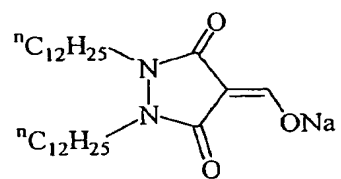
【化38】

118

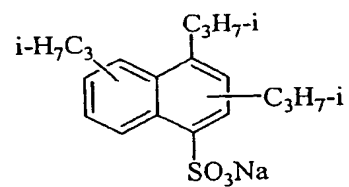
ポリハロゲン化合物-B



造核剂62

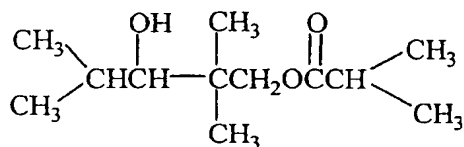


化合物 C

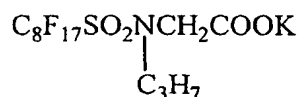


【化39】

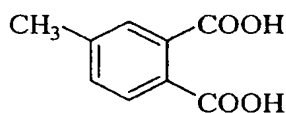
化合物D



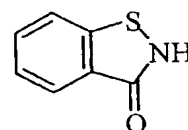
化合物E



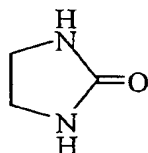
化合物F



化合物G



化合物S



30

【0168】(1) PET支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従って、固有粘度IV=0.66（フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化して130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後、T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚さの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。その後、240℃で20秒間熱

固定し、これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm²で巻き取り、幅2.4m、長さ3500m、厚さ120μmのロール状のPET支持体を作製した。

【0169】(2) 下塗り塗布

上記(1)で得られたPET支持体の両面に、下記組成の下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃で4分間乾燥した。乾燥後の下塗り層(a)の厚さは2.0μmであった。

(2-1) 下塗り層(a) 組成

ポリマーラテックス (ア)

固形分量として 3.0g/m²

(コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプの

ポリマーラテックス

コア部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1（重量%）

シェル部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3（重量%）

重量平均分子量38000)

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン 23 mg/m²
 マット剤 1.5 mg/m²
 (ポリスチレン; 平均粒子径2.4 μm)

【0170】

(2-2) 下塗り層(b) 組成

脱イオン処理ゼラチン 50 mg/m²
 (Ca²⁺ 含量0.6 ppm; ゼリー強度230 g)

【0171】 (3) バック層の形成

上記(2) で得られた2層の下塗りを施したPET支持 10 体の片面に、下記の導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥して、バック層を形成した。

(3-1) 導電層組成

ジュリマーET-410 (日本純薬(株) 製) 96 mg/m²
 アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、Ca²⁺ 含量30ppm) 42 mg/m²
 脱イオン処理ゼラチン (Ca²⁺ 含量0.6ppm) 8 mg/m²
 化合物G 0.2 mg/m²
 ポリオキシエチレンフェニルエーテル 10 mg/m²
 スミテックスレジンM-3 18 mg/m²
 (水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株) 製)
 染料A 783nmの光学濃度が1.2になる塗布量
 SnO₂/Sb 160 mg/m²
 (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、石原産業(株) 製)
 マット剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5 μm) 7 mg/m²

【0172】

(3-2) 保護層組成

ポリマーラテックス (イ) 固形分量として1000 mg/m²
 (メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸
 =59/9/26/5/1 (重量%の共重合体))
 ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000) 2.6 mg/m²
 セロゾール524 (中京油脂(株)) 25 mg/m²
 スミテックスレジンM-3 218 mg/m²
 (水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株) 製)

【0173】 (4) 搬送熱処理

(4-1) 熱処理

上記(3) で得られた下塗り及びバック層を施したPET支持体を、160℃に設定した全長200mの熱処理ゾーンに入れ、張力3 kg/cm²、搬送速度20 m/分で搬送し、熱処理を施した。

(4-2) 後熱処理

上記(4-1) の熱処理に引き続き、40℃のゾーンに 40 15秒間通して後熱処理を行い、巻き取った。この時の巻き取り張力は10 kg/cm²であった。

【0174】 (5) 画像形成層塗布液の調製

(5-1) 有機酸銀分散物の調製

ヘンケル社製ベヘン酸 (製品名Edenor C22-85R)
 87.6 g、蒸留水423 ml、5N-NaOH水溶液
 49.2 ml、およびtert-ブチルアルコール120 ml
 を混合し、75℃で1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4 gを含む水溶液206.2 mlを用意し、10℃に保温した。 50

蒸留水635 mlとtert-ブチルアルコール30 mlを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液および硝酸銀水溶液を流量一定でそれぞれ6分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液の添加開始から7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液の添加を開始し、硝酸銀水溶液の添加終了から9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。この時の反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調節した。ベヘン酸ナトリウム溶液

を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0175】得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径 $0.52\mu\text{m}$ 、平均粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217、平均重合度：約1700）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物としてベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は、体積加重平均直径 $0.52\mu\text{m}$ 、変動係数15%であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価すると、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比（粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比）が5.1であった。

【0176】（5-2）感光性ハロゲン化銀乳剤の調製
水700mlに、アルカリ処理ゼラチン（カルシウム含有量として2700ppm以下）11g、臭化カリウム30mgおよびベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解し、温度40℃でpHを5.0に調製した後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと、臭化カリウムを1モル/リットル、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ を 5×10^{-6} モル/リットルおよび K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットル含む水溶液とを、pAgを7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。続いて、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと、臭化カリウムを1モル/リットル及び K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットル含む水溶液とを、pAgを7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、および平均分子量1万5千の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ $0.08\mu\text{m}$ 、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。得られた感光性ハロゲン化銀粒子を60℃に昇温し、ベンゼ

ンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モル当たり $76\mu\text{mol}$ 添加し、3分後にトリエチルチオ尿素 $71\mu\text{mol}$ を添加して、100分間熟成した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを 5×10^{-4} モル加え、40℃に降温した。40℃に温度を保ち、増感色素Aを感光性ハロゲン化銀1モルに対して 12.8×10^{-4} モル、化合物Bを感光性ハロゲン化銀1モルに対して 6.4×10^{-3} モルを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷して、感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0177】（5-3）超硬調化剤の固体微粒子分散物の調製

超硬調化剤（造核剤）62（10g）に、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-217）2.5gおよび水87.5gを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズ240gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で10時間分散し、超硬調化剤の固体微粒子分散物を調製した。

粒子径は、粒子の80重量%が $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ で、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0178】（5-4）還元剤の固体微粒子分散物の調製

1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン25gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203の20重量%水溶液を25g、日信化学（株）製サフィノール104Eを0.1g、メタノール2gおよび水48mlを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、1mmのジルコニアビーズ360gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で3時間分散し、還元剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が $0.3 \sim 1.0\mu\text{m}$ であった。

【0179】（5-5）ポリハロゲン系化合物分散物分散物の調製

ポリハロゲン系化合物-A30gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203を4g、化合物Cを0.25gおよび水66gを添加してよく攪拌し、スラリーとした。

0.5mmのジルコニアシリケートビーズ200gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/16GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で5時間分散し、ポリハロゲン系化合物分散物-A分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が $0.3 \sim 1.0\mu\text{m}$ であった。ポリハロゲン化合物-Bについてもポリハロゲン化合物-Aと同様に固体微粒子分散物を調製し、同様な粒子径となった。

【0180】（5-6）亜鉛化合物の固体微粒子分散物の調製

化合物Z30gに、クラレ（株）製MPポリマーのMP-2

03を3 gおよび水87 mlを添加してよく攪拌し、スラリーとして3時間放置した。その後、上記(5-4)の還元剤の固体微粒子分散物の調製と同様に操作して、亜鉛化合物(化合物Z)の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3~1.0 μmであった。

【0181】(5-7)一般式(1)で表される化合物

(5-2)で得た感光性ハロゲン化銀乳剤 A g量として0.05モル
 (5-3)で得た造核剤の固体微粒子分散物 固形分として17.1 g
 (5-4)で得た還元剤の固体微粒子分散物 固形分として166 g
 (5-5)で得たポリハロゲン系化合物分散物-A
 固形分として0.06モル
 (5-5)で得たポリハロゲン系化合物分散物-B

固形分として0.02モル
 (5-6)で得た亜鉛化合物の固体微粒子分散物 固形分として10.5 g
 バインダー：ラックスター3307B 固形分として470 g

(大日本インキ化学工業(株)製；SBRラテックスでガラス転移温度17℃)

エタンチオスルホン酸ナトリウム 2.2ミリモル

5-メチルベンゾトリアゾール 1.36 g

ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA-235) 12.1 g

6-イソプロピルフタラジン 16.5 g

オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物 0.37 g

染料A 783nmの光学濃度が0.3になる塗布量(目安として0.50g)

一般式(1)で示される化合物

表(2)に記載の種類および量

【0183】(6)画像形成面の保護層塗布液の調製

(6-1)画像形成面の保護層(a)塗布液の調製

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシル
 アクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/
 アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2
 (重量%)の粒子径120 nmのポリマーラテックス溶

液(共重合体でガラス転移温度57℃、固形分濃度2

1.5重量%、造膜助剤として化合物Dをラテックスの
 固形分に対して15重量%含有)956 gに水を加え、
 化合物Eを1.62 g、化合物Sを3.15 g、マツ
 剤(ポリスチレン粒子、平均粒径7 μm、平均粒径の変

動係数8%)1.98 gおよびポリビニルアルコール
 (クラレ(株)製、PVA-235)23.6 gを加え、さら
 に水を加えて、画像形成面の保護層(a)塗布液を調製

した。
 【0184】(6-2)画像形成面の保護層(b)塗布
 液の調製

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシル
 アクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/
 アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2
 (重量%)の粒子径70 nmのポリマーラテックス溶液

(共重合体でガラス転移温度54℃、固形分濃度21.
 5重量%、造膜助剤として(6-1)で示した化合物D
 をラテックスの固形分に対して15重量%含有)630
 gに水を加え、カルナヴァワックス(中京油脂(株)

製、セロゾール524)30重量%溶液6.30 gを加え

の分散物の調製

固体の一般式(1)の化合物は(5-5)ポリハロゲン
 化合物-Aの分散物と同様な処方で分散物を調製した。

【0182】(5-8)画像形成層塗布液の調製

上記(5-1)で調製した有機酸銀(ペヘン酸銀)分散
 物中の銀1モルに対して、以下の成分を添加し、水を加
 えて、画像形成層塗布液を調製した。

た。さらに、上記(6-1)に記載の化合物Eを0.7
 2 g、化合物Fを7.95 g加え、上記化合物Sを0.
 90 g、マツ剤(ポリスチレン粒子、平均粒径7 μ
 m)1.18 gおよびポリビニルアルコール(クラレ
 (株)製、PVA-235)8.30 gを加え、さらに水を加
 えて、画像形成面の保護層(b)塗布液を調製した。

【0185】(7)熱現像画像記録材料の作製

上記の(4)で得られた搬送熱処理を施したPET支持
 体の、バック層を施した面の反対側、即ち下塗り層

(a)および下塗り層(b)を塗布した上に、上記の

(5)で得られた画像形成層塗布液を、塗布銀量が1.
 6 g/m²になるように、さらにその上に、上記の(6
 -1)で得られた画像形成面の保護層(a)塗布液を、
 ポリマーラテックスの固形分塗布量が1.31 g/m²

になるように、同時重層塗布した。その後で、その上に
 上記の(6-2)で得られた画像形成面の保護層(b)
 塗布液を、ポリマーラテックスの固形分塗布量が3.0
 2 g/m²になるように塗布し、熱現像画像記録材料を
 作製した。得られた熱現像画像記録材料の画像形成側の
 膜面pHは4.9であり、ベック平滑度は660秒であ
 り、反対側の膜面pHは5.9、ベック平滑度は560
 秒であった。

【0186】(8)評価

(8-1)露光処理

上記の(7)で得られた熱現像画像記録材料を、ビーム
 径(ビーム強度の1/2のFWHM)12.56 μm、レ

レーザー出力50mW、出力波長783nmの半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を変えることにより露光量を調整し、 2×10^{-8} 秒間露光した。この時のオーバーラップ係数は0.449であった。

(8-2) 熱現像処理

上記の(8-1)で得られた露光済みの熱現像画像記録材料に、図1に示した熱現像機を用いて熱現像処理を行った。即ち、熱現像処理部のローラー表面材質にはシリコンゴム、平滑面にはテフロン不織布を用い、搬送の線速度20mm/秒で、予備加熱部90～110℃で15秒(予備加熱部と熱現像処理部の駆動系は独立しており、熱現像部との速度差は-0.5%～-1%に設定)、熱現像処理部120℃で20秒、徐冷部15秒で熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は±1℃であった。

【0187】(8-3) 写真性能の評価

上記(8-2)で得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計(可視濃度)により行った。測定の結果は、 D_{max} (最高濃度)、カブリ(D_{min})、感度(D_{min} より1.5高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。感度は表1の熱現像画像記録材料101の感度を100として、相対値で示した。

(8-4) 光照射画像保存性評価

上記(8-1)および(8-2)と同様に露光・現像した熱現像画像記録材料を、実施例1の(9-2)と同様に評価した。

(8-5) 暗熱画像保存性評価

上記(8-1)および(8-2)と同様に露光・現像した熱現像画像記録材料を、実施例1の(9-3)と同様に評価した。(8-3)～(8-5)の評価の結果を表2に示す。

【0188】

【表2】

写真材料	式(1)の化合物		写真性能			光照射 画像保存性	暗熱 画像保存性
	種類	量(%) [*]	D_{max}	カブリ	感度		
201 (比較例)	なし		4.41	0.22	100	×	△
202 (本発明)	1-24#	2.0	4.46	0.18	102	◎	◎
203 (本発明)	1-61#	2.0	4.42	0.18	98	◎	◎
204 (本発明)	1-110#	2.0	4.38	0.19	97	◎	◎
205 (本発明)	1-203	2.0	4.40	0.17	101	◎	◎
206 (本発明)	1-206	2.0	4.52	0.19	99	◎	◎
207 (本発明)	1-210	2.0	4.43	0.18	98	◎	◎
208 (本発明)	1-212	2.0	4.54	0.19	102	○	◎
209 (本発明)	1-215	2.0	4.61	0.17	104	◎	◎
210 (本発明)	1-217	2.0	4.49	0.19	101	○	◎
211 (本発明)	1-220	2.0	4.63	0.19	103	○	○
212 (本発明)	1-222	2.0	4.49	0.17	101	○	○
213 (本発明)	1-224	2.0	4.69	0.19	105	○	○
214 (本発明)	1-226	2.0	4.55	0.18	100	○	◎
215 (本発明)	1-229	2.0	4.47	0.19	102	○	○
216 (本発明)	1-232	2.0	4.62	0.19	104	△	○
217 (本発明)	1-233	2.0	4.56	0.19	99	△	○
218 (本発明)	1-235	2.0	4.61	0.20	104	△	○
219 (本発明)	1-241	2.0	4.58	0.18	102	○	○
220 (本発明)	1-243	2.0	4.54	0.19	100	○	○
221 (本発明)	1-245	2.0	4.71	0.18	101	○	◎
223 (本発明)	1-261	2.0	4.62	0.20	103	△	○
224 (本発明)	1-262	2.0	4.56	0.19	101	△	○

* 式(1)の化合物の添加量は塗布された有機酸銀に対するモル比率で表した。

特許公報 平3-32058記載の化合物

【0189】表2の結果より、比較例に比べ、本発明の熱現像画像記録材料は優れた性能を示すことが明らかであり、超硬調な熱現像画像記録材料でも実施例1と同様の優れた結果が得られた。

【0190】

【発明の効果】以上のように、本発明によって、現像前の長期保存によるカブリや現像後の保存時の画像変化が極めて小さい熱現像画像記録材料を、環境面・コスト面で有利に提供できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる熱現像機の一構成例を示す側面

図である。

【符号の説明】

- 10 熱現像画像記録材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部

129

130

C 徐冷部

【図1】

